

**Bruna Pereira de Oliveira**

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NEGROS EM PEDRA GRANÍTICAS**

**O caso de estudo da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco**

**Lisboa  
2008**

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Departamento de Conservação e Restauro

## **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NEGROS EM PEDRAS GRANÍTICAS**

**O caso de estudo da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco**

Por  
**Bruna Pereira de Oliveira**

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro

Orientação

Prof. Doutora Maria Amélia Dionísio (IST)

Co-orientação

Prof. Doutora Maria Filomena Macedo (FCT-UNL)

Dr.<sup>a</sup> Teresa Silveira (CaCO<sub>3</sub>\_Conservação do Património Artístico, Lda.)

Lisboa  
2008

## AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer a todas as pessoas e instituições que permitiram o desenvolvimento deste trabalho.

Em primeiro lugar, expresso o meu agradecimento à Prof. Doutora Maria Amélia Dionísio, orientadora desta tese, pelos seus ensinamentos, precisão científica, contactos estabelecidos com especialistas e contribuição no desenvolvimento de todo o processo analítico. Agradeço também às co-orientadoras Prof. Doutora Maria Filomena Macedo e Dr.<sup>a</sup> Teresa Silveira pela ajuda e aconselhamentos fornecidos.

À Doutora Maria Amália Sequeira Braga, do Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos (Universidade do Minho), expresso os meus sinceros agradecimentos, pela sua disponibilidade, entusiasmo, rigor constante e, sobretudo, à sua grande amabilidade.

À Dr.<sup>a</sup> Ana Miller pelos ensinamentos de técnicas de microbiologia, apoio e amizade.

Ao Doutor Jorge Rino, membro da Unidade de Investigação ELMAS (Universidade de Aveiro), agradeço a sua disponibilidade, ensinamentos e simpatia na colaboração prestada no que diz respeito à identificação das microalgas.

Agradeço à Eng.<sup>a</sup> Maria João Bastos, o apoio e a preocupação demonstrada na realização de Espectrometria de fluorescência de raios X presente neste trabalho.

Ainda relativamente ao trabalho experimental, agradeço ao Dr. António Azevedo do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho a execução dos difractogramas de raios X.

A colaboração da empresa CaCO<sub>3</sub> – Conservação do Património Artístico, Lda. e equipa técnica foram fundamentais no desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigado por terem aceite a proposta de estágio, pelos conhecimentos fornecidos e pela forma como me acolheram fazendo-me sentir parte da equipa.

À instituição, Venerável Ordem dos Terceiros de São Francisco, em especial ao Sr. Domingos Rocha e ao Dr. João Azevedo, pela cedência das amostras e pela abertura demonstrada no acesso ao Arquivo da Ordem.

O presente trabalho contou com o suporte técnico-científico e financeiro do sub-projecto DECASTONE do Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico.

Aos meus amigos Andreia, Fernanda, Rosário, João e Isa, obrigada pela vossa alegria e amizade. Ao Sérgio principalmente, pelo apoio e dedicação constantes ao longo deste trabalho.

À minha família, Ruy, Aida, Katya, Guilherme e Frederico, muito obrigada pelo apoio incondicional

## SUMÁRIO

A fachada granítica da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco, localizada no Noroeste de Portugal (Porto), é um substrato adequado ao desenvolvimento de filmes negros. A formação desta patologia no granito é muito frequente em ambientes urbanos. Os filmes negros são responsáveis não só por danos inestéticos como estão habitualmente associados a processos de degradação que actuam sobre o substrato pétreo.

Os filmes negros, bem como outras patologias/produtos de degradação, foram caracterizados morfológica, mineralógica, química e biologicamente através da aplicação de várias técnicas de análise como SEM-EDS, FTIR, XRD e XRF. As técnicas de microbiologia tradicionais aliadas à microscopia óptica foram necessárias para a caracterização e identificação do género de fungos e de microalgas que colonizam o substrato pétreo da igreja. Os resultados obtidos parecem indicar que os filmes negros estudados constituem um complexo microssistema associado a outras patologias nomeadamente a formação de biofilmes e de pátinas ocre endolíticas.

Os filmes negros são compostos por material particulado, cinzas volantes, partículas metálicas e fungos filamentosos, embebidos numa matriz aluminossilicatada. O biofilme verde e a pátina ocre desenvolvem-se em profundidade paralelamente ao filme negro. O biofilme verde é constituído essencialmente por microrganismos fotossintéticos enquanto que a pátina ocre trata-se maioritariamente de oxalato de cálcio (whewellite) excretado pelos microrganismos que antecedem a pátina.

Este caso de estudo ilustra a complexa interacção entre os microrganismos, substrato e ambiente, ou seja, o presente trabalho centra-se nos processos biogeoquímicos ocorrentes na superfície pétrea do património cultural construído.

## COMUNICAÇÕES, PUBLICAÇÕES

Pereira de Oliveira, B., Dionísio, A., Miller, A., Sequeira Braga, M.A., Macedo, M.F., Silveira, T. 'Characterization of dark films in granites. The case study of the Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco in Oporto (Portugal)', in *Proceedings of 14th international biodeterioration & biodegradation Symposium*, 6-11 October 2008, Messina, Italy, ed. C. Urzi, Biodeterioration & Biodegradation Society, Messina (2008) 72.

'The contribution of the microbial community on granite decay processes. The case study of Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco (Oporto, Portugal)'. Artigo em fase de apreciação para publicação nos *Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe. Revista de Xeoloxía Galega e do Hercínio Peninsular*.

'A biogeoquímica na protecção e uso sustentáveis do património cultural construído: o caso da Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco'. Resumo aceite para apresentação no *11º Encontro Nacional de Ecologia. Sustentabilidade do Planeta Terra*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

'Do diagnóstico à intervenção de conservação e restauro. O caso de estudo da Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco'. Resumo aceite para apresentação no *3º Encontro sobre Patologia e Reabilitação de edifícios*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

## ABSTRACT

The granitic façade of the Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco, located in Northwestern Portugal (Porto), is an adequate substrate for the development of dark films. The development of this pathology is frequent in urban environments. Dark films are responsible not only for aesthetic damages to monuments but are also frequently associated with decay processes acting on the stone substrate underneath.

The dark films, as well as other pathologies/decay products, were morphologically, mineralogically, chemically and biologically characterized through the application of several analytical techniques like SEM-EDS, FTIR, XRD and XRF. Traditional microbiology and optic microscopy techniques were necessary for the characterization and identification of the fungi and microalgae genera colonizing the church's stone substrate. Results seem to indicate that the studied dark films are in fact a complex microsystem associated to other pathologies namely the formation of biofilms and endolithic ochre patinas.

Dark films are composed of particulate material, fly ashes, metallic particles and filamentous fungi embedded in an aluminosilicate matrix. The green biofilm and ochre patina develop in depth, alongside the dark film. The green biofilm is constituted essentially by photosynthetic microorganisms while the ochre patina is mainly made of calcium oxalate (whewellite) secreted by microorganisms that precede the patina.

This case study illustrates the complex interaction between microorganisms, substrate and environment. This paper focus on the biogeochemical processes that take place in the stone surface of historical buildings and monuments.

## COMMUNICATIONS, PUBLICATIONS

Pereira de Oliveira, B., Dionísio, A., Miller, A., Sequeira Braga, M.A., Macedo, M.F., Silveira, T. 'Characterization of dark films in granites. The case study of the Igreja da Ordem de São Francisco in Oporto (Portugal)', in *Proceedings of 14th international biodeterioration & biodegradation Symposium*, 6-11 October 2008, Messina, Italy, ed. C. Urzi, Biodeterioration & Biodegradation Society, Messina (2008) 72.

'The contribution of the microbial community on granite decay processes. The case study of Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco (Oporto, Portugal)'. Paper submitted to *Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe. Revista de Xeoloxía Galega e do Hercínio Peninsular*.

'A biogeoquímica na protecção e uso sustentáveis do património cultural construído: o caso da Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco'. Abstract accepted to be presented at *11º Encontro Nacional de Ecologia. Sustentabilidade do Planeta Terra*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

'Do diagnóstico à intervenção de conservação e restauro. O caso de estudo da Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco'. Abstract accepted to be presented at *3º Encontro sobre Patologia e Reabilitação de edifícios*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

# ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| SUMÁRIO   | 3  |
| ABSTRACT  | 4  |
| 1. INTRODUÇÃO   | 6  |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS  | 10 |
| 3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS                                     | 14 |
| 3.1 Tipologia do material pétreo aplicado                                     | 14 |
| 3.2 Observação mesoscópica  | 14 |
| 3.3 Filmes negros   | 15 |
| 3.4 Pátina ocre   | 19 |
| 3.5 Desagregação granular   | 21 |
| 3.6 Gênese dos filmes negros, pátinas ocre, plaquetas e desagregação granular | 21 |
| 3.7 Crostas negras  | 25 |
| 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS   | 27 |
| 5. BIBLIOGRAFIA   | 29 |
| ANEXOS  | 33 |
| Anexo 1. Recibo de síndico  | 34 |
| Anexo 2. Filmes negros, pátina ocre, biofilme verde e desagregação granular   | 35 |
| Anexo 3. XRF  | 36 |
| Anexo 4. Difractogramas   | 37 |
| Anexo 5. Gesso  | 38 |
| Anexo 6. Partículas metálicas   | 39 |
| Anexo 7. Fungos   | 40 |
| Anexo 8. Pátina ocre  | 42 |
| Anexo 9. Microalgas   | 44 |
| FOLHAS GRÁFICAS   | 46 |
| BASE GRÁFICA  | 49 |

## 1. INTRODUÇÃO

A pedra aplicada no património cultural construído encontra-se sujeita a diferentes tipos de fenómenos de decaimento (físicos, químicos e biológicos) que contribuem para a sua degradação e que se manifestam pelo aparecimento de determinados fenómenos de deterioração. Uma das formas de degradação que provoca forte impacto visual na leitura do objecto são os filmes negros, que normalmente estão associados a pedras graníticas.

Relativamente à utilização da nomenclatura de filmes negros não existe consenso na comunidade científica internacional. Para a designação da mesma patologia, há autores que a denominam de pátina, filme, pátinas ricas em ferro, *rock varnish*, entre outras.

Definições oficiais internacionais e italianas são indicadas pelo International Council on Monuments and Sites, (ICOMOS), e pelo Istituto Centrale del Restauro-Commissione Normal (ICRCNR). Neste sentido, o termo filme é definido pelo ICOMOS como “Thin covering or coating layer generally of organic nature, generally homogeneous, follows the stone surface. A film may be opaque or translucent”. A mesma instituição considera a denominação película equivalente a filme. Sobre este assunto, o ICRCNR define este fenómeno de degradação como “Strato superficiale di sostanze coerenti fra loro ed estranee al materiale lapideo. Ha spessore molto ridotto e può distaccarsi dal substrato, che in genere si presenta integro”. As definições são concordantes: filme ou película trata-se de um revestimento homogéneo constituído por substâncias exógenas. Pátina, tendo em conta as fontes mencionadas, trata-se da modificação do material devido ao envelhecimento natural ou artificial. O termo pátina compreende todos os tipos de alteração cromática superficial contínua com interacção ou não com o substrato e abrange conceitos diversos tais como: crosta, filme, depósito superficial, biofilme, etc. Daqui decorre a necessidade de criar subgéneros como pátina rica em ferro ou pátina de oxalato com o intuito de especificar o tipo de deterioração (ICOMOS). Outro termo vulgarmente usado é crosta, designação que implica alteração do material pétreo superficial ou dos produtos utilizados em tratamentos. A sua espessura é variável e as suas características morfológicas, de espessura e cor são distintas do substrato (ICOMOS e ICRCNR). Na ausência de unanimidade, cada autor aplica um termo diferente ao mesmo fenómeno de deterioração de acordo com o tipo de estudo realizado. O termo pátina é extensamente utilizado na designação deste tipo de deterioração [1-6], no entanto, outros autores [7-10] especificam a patologia utilizando o termo pátinas ricas em ferro, que caracterizam como contribuições antropogénicas e biológicas. Por outro lado, num estudo sobre o Granito do Porto, Begonha [11] utiliza os conceitos de filme e crosta negra, distinguindo-os. A disjunção dos termos tem como base a morfologia apresentada por esta camada diferenciada do substrato e a composição do material. Begonha [11] mostra que habitualmente os filmes encontrados nos granitos são de reduzida espessura, comparando com as crostas observadas. Em estudos de forte componente biológica, o termo biofilme é o muito usado [3,12]. Este conceito é muito alargado, existindo igualmente uma subdivisão do termo baseada na espessura dos revestimentos litobionticos que varia do mais fino, filme, ao mais espesso, crosta [13-14]. Mais concretamente, é usado o termo *rock varnish* para especificar a formação de um biofilme ou de um entrançado biológico que cria um depósito de minerais ou armadilhas para partículas atmosféricas, resultando numa monocamada ou multicamadas de pátina [15].

Finalmente, outros autores [13,16] adoptaram os conceitos *silica skin* e *silica glaze* pois descrevem sucintamente a composição e aparência lustrosa do cobrimento.

No presente trabalho, a terminologia adoptada para o tipo de deterioração mais ocorrente no caso de estudo será a de filme negro. Nas zonas abrigadas do edifício surge outro fenómeno de deterioração designado por crosta negra. Os termos utilizados para as restantes deteriorações, referem-se a pátina ocre, biofilme, plaqueta (destaque de um fragmento com grande extensão lateral e espessura inferior a meio centímetro) e desagregação granular (perda de material sob a forma de partículas de dimensão semelhante a areia). A terminologia está de acordo com a aconselhada pelo ICOMOS e pelo ICRCNR.

O aparecimento de filmes negros em vários monumentos graníticos não é exclusivo a Portugal. Na Europa mediterrânica, diversos autores descrevem esta deterioração sobre substratos graníticos [1,3-6,9-11,17]. Também na Suécia é referido o aparecimento de filmes negros sobre o mesmo substrato [18].

Os filmes negros são descritos como películas muito finas, negras, contínuas e de difícil remoção. A sua aderência ao substrato é muito forte, contrariamente às crostas negras que ocorrem sobre substratos graníticos [3-5,8,11,13,14,18].

No estudo químico dos filmes negros, vários autores afirmam que estes são formados por acumulação de material. Este material não é somente de origem inorgânica, a componente orgânica é também muito importante. A contaminação orgânica provém de várias fontes, como da incompleta queima de combustíveis fósseis bem como de microrganismos [5,12,19-21]. O escurecimento da superfície característico desta patologia é contributo da contaminação atmosférica como também dos próprios microrganismos colonizadores do substrato pétreo [14,22].

Como já foi referido, os materiais pétreos estão expostos à deterioração devido a factores naturais como o sol, geada, vento, chuva, etc. Estes factores contribuem para um processo gradual de alteração dos materiais. A actividade biológica também tem um papel relevante, e a sua interacção com os mecanismos físico-químicos é considerada essencial no entendimento da deterioração a longo prazo [21].

A biodeterioração pode ser definida como o processo de alteração do substrato devido à colonização/presença de microrganismos no material (deterioração física) e/ou devido aos produtos metabólicos excretados (deterioração química). De acordo com a sua localização no substrato pétreo, estes organismos podem ser epilíticos (desenvolvendo-se sobre a superfície da pedra), endolíticos (penetrando o substrato) e/ou casmoendolíticos (colonizando poros ou cavidades).

O crescimento e desenvolvimento dos microrganismos em substrato pétreo depende das propriedades intrínsecas do material, nomeadamente mineralogia (nutrientes que disponibiliza), porosidade, rugosidade e permeabilidade. Depende igualmente dos aspectos arquitectónicos (retenção de água da chuva, direcção do vento, etc.) e do microclima criado (exposição solar, humidade, temperatura, etc.).

Rochas pouco porosas são tidas, em geral, como materiais de baixos índices de colonização biológica [14, 23]. Esta seria a situação da matriz dos granitos. No entanto, a realidade mostra que é frequente, neste tipo de rocha, o desenvolvimento de biofilmes [3,5,13,24]. A respeito deste assunto,



Urzi e Krumbein [25] defendem que as condições ambientais são factores mais condicionantes ao desenvolvimento de microrganismos em relação às propriedades intrínsecas do material colonizado.

Assim sendo, a microflora existente nos edifícios pétreos representa um complexo ecossistema que se desenvolve de várias formas dependendo das condições físico-químicas do substrato e do microclima desenvolvido. Vários grupos de microrganismos podem coexistir em simultâneo num mesmo local, destacando-se as microalgas, os fungos, as bactérias e os líquenes.

Os primeiros colonizadores de substratos inorgânicos são as clorófitas e cianófitas já que apenas necessitam de luz, água e CO<sub>2</sub> para a sua sobrevivência. A acumulação de biomassa fotossintética fornece uma excelente base orgânica para a microflora subsequente. Geralmente estes microrganismos fotossintéticos instalam-se em zonas húmidas e abrigadas onde não recebem a luz solar directamente. A abundância relativa das espécies é bastante afectada pelas condições ambientais variando sazonalmente. Os biofilmes formados por estes organismos são habitualmente verde acastanhados [3,4].

No seguimento dos colonizadores primários, outros microrganismos são frequentemente encontrados em superfícies de monumentos, como é o caso dos fungos. Estes microrganismos heterotróficos alimentam-se de matéria orgânica [14]. À semelhança dos organismos anteriores, estes colonizadores secundários de organização celular eucariota podem formar biofilmes epilíticos, casmoendolíticos ou endolíticos. Os biofilmes desenvolvidos podem apresentar variadíssimas cores sendo que, os epilíticos, são normalmente negros. As paredes das suas células são geralmente constituídas por várias melaninas, responsáveis pela tonalidade escura dos fungos.

A biodeterioração das pedras envolve processos biogeoquímicos e biogeofísicos que decorrem, directa ou indirectamente, das actividades metabólicas dos seres vivos. Estes processos assumem uma elevada importância particularmente no que diz respeito à preservação de património cultural construído.

Os microrganismos tanto autotróficos como heterotróficos produzem substâncias poliméricas extracelulares (EPS-extracellular polymeric substances). A contracção e expansão das EPS causa degradação das superfícies de pedras e argamassas. O material pétreo natural e artificial degradado permanece retido sob a forma de pequenas partículas numa fina matriz na massa de filamentos. Os danos mecânicos são agravados devido à absorção de água por estes biofilmes. A presença destas substâncias e dos organismos aderidos pode provocar uma alteração no tamanho dos poros e alterar a circulação normal da água.

As hifas dos fungos são outro potenciador de degradação do substrato pétreo. Estas penetram alguns centímetros em profundidade no substrato conseguindo, por exemplo, a remoção de minerais. Os danos mecânicos provocados pelos fungos (locais mais reentrantes, resultado da perda de material pétreo, micro fissuras criadas nos minerais, etc.) são propícios ao desenvolvimento de novas colónias de fungos e de outras comunidades microbianas [5,25,26].

O processo de meteorização física das rochas (biogeofísica) conduz a um aumento de superfície exposta à acção dos agentes químicos de decaimento, nomeadamente à acção biogeoquímica. A biocorrosão resulta da secreção microbiana de ácidos orgânicos e inorgânicos através de processos de acidólise, alcalinização e complexação.

Os microrganismos têm portanto a capacidade de interagir com alguns minerais das rochas, conduzindo conseqüentemente ao enfraquecimento das ligações físicas, o que se pode traduzir no aumento, por exemplo, de porosidade do material pétreo, (porosidade intergranular). Salienta-se igualmente que pequenas cavidades isoladas (*etch pits*/figuras de dissolução), normalmente de forma cilíndrica, podem ser observadas em alguns minerais como resultado deste processo, sendo mesmo possível encontrar microrganismos perfeitamente moldados no seu interior. O aparecimento destas cavidades contribui para o incremento da porosidade intragranular.

O objectivo deste trabalho foi caracterizar os filmes negros presentes na fachada Sul da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco no Porto e compreender a contribuição da actividade microbiológica na biodeterioração da pedra granítica. De facto, qualquer projecto que prepare intervenção relevante no património cultural construído ou ainda que procure acompanhar as operações de conservação e restauro, tal como vêm explicitamente definidas na Carta de Cracóvia de 2000, exige o uso de técnicas de diagnóstico de vária índole que permitam o conhecimento profundo dos materiais empregues no imóvel, bem como das suas formas de degradação.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A fachada Sul da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco (Fig. 1), localizada no Porto, é o caso de estudo deste trabalho. A pedra aparelhada desta igreja trata-se de Granito do Porto, como na maioria dos monumentos e edifícios históricos da cidade do Porto.

O trabalho de campo efectuado no monumento compreendeu essencialmente três etapas:

- 1) Levantamento mesoscópico dos fenómenos de deterioração desenvolvidos na fachada Sul da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco. O respectivo mapeamento foi realizado, utilizando o programa AutoCAD 2006 (Base gráfica 1 e Base gráfica 2), com base no levantamento gráfico com recurso a fotografia e medições topográficas fornecido pela empresa CaCO<sub>3</sub>-Conservação do Património Artístico, Lda;
- 2) Amostragens de filmes negros que apresentavam diferentes morfologias e tonalidades. Foram coligidas 21 amostras em diferentes locais do monumento, (a cotas inferiores a 3,80m, em locais submetidos a diferentes condições de queda de água, exposição ao vento, luz solar recebida, chuva, etc.). Nesta amostragem, não foi possível a remoção individual dos filmes negros *per si*, devido à sua elevada adesão e reduzido desenvolvimento em profundidade. Optou-se então pela recolha de plaquetas uma vez que estavam associadas a filmes negros, a pátinas de oxalato e a biofilmes. As amostras foram coligidas, tendo em conta o tipo de análise a que se destinavam: amostras para estudos microbiológicos (01B, 02B, 03B, 06B, 07B, 08B, 10B, 11B, 12B e 13B) e amostras para estudos morfológicos, químicos e mineralógicos (01, 02, 03, 04, 05, 07, 09, 10, 11, 12 e 13). Coligiram-se também amostras de crostas negras, (amostras 04, 05, 06B, 11 e 11B), para comparação com filmes negros. A localização dos pontos de amostragem encontra-se em anexo, Base gráfica 3;
- 3) Quantificação da cor dos filmes negros (Base gráfica 4), utilizando um espectrocolorímetro Minolta-modelo CM-508i. Este equipamento possui um sistema de iluminação difusa e um ângulo de observação de 8° sobre a normal à amostra em estudo (geometria d/8). O diâmetro de medição da amostra é aproximadamente 8mm (trata-se de um valor adequado para a medição colorimétrica quer em rochas monocromáticas quer politónicas). O equipamento procede oito medições colorimétricas em cada ponto de análise. Nas medições efectuadas, foi utilizado o observador normalizado CIE 2° e o iluminante D<sub>65</sub> (representa a luz média diurna incluindo a radiação ultravioleta com temperatura de cor correlacionada 6504K). Para a quantificação da cor, foram adoptados neste trabalho, as coordenadas cromáticas no sistema colorimétrico de referência CIE 1931, no espaço cromático uniforme CIE.

As amostras coligidas foram posteriormente transportadas para laboratório e sujeitas a diferentes estudos:

- a) As amostras foram previamente observadas à lupa binocular (Wild Heerbrugg), antes de qualquer tratamento;



**Fig. 1-** Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco.

Igreja de estilo neoclássico inaugurada a 19 de Maio de 1805, planta do arquitecto António Pinto de Miranda sob direcção de Luigi Chiari [27].

- b) O material para estudo biológico foi inoculado em placas Petri contendo meios de cultura sólidos. Prepararam-se dois meios de cultura: um apropriado ao crescimento de fungos (Meio comercial PDA – Potato Dextrose Agar) e outro favorável ao desenvolvimento de microrganismos fotossintéticos (Meio comercial BG 11). Os microrganismos foram isolados e identificados através de microscopia óptica complementada por fotomicrografias. Os géneros de fungos e microrganismos fotossintéticos foram identificados de acordo com Philips [28] e com Bourrelly [29-31], Christensen [32] e Komárek [33,34], respectivamente.
- c) A determinação da composição química elementar do filme negro e de outras formas de degradação (v. g. plaquetas, desagregação granular, crostas negras) foram obtidas por espectrometria de fluorescência de raios X com sistema dispersivo em comprimentos de onda, (WD-XRF), no Laboratório de Mineralogia e Petrografia do Instituto Superior Técnico (LAMPIST). Nesta análise, utilizaram-se as amostras integrais, tal-qual como foram coligidas, tendo sido analisados ambos os lados das plaquetas (exterior e interior). Utilizou-se um espectrómetro Philips PW1480 com ampola de Rh.
- d) Realizaram-se análises químicas de extracto solúvel em água de amostras de plaquetas associadas a filmes negros e a crostas negras. Estes testes foram realizados no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico. As análises foram feitas em soluções preparadas por agitação de 2g da amostra sólida moída em 100ml de água destilada (resistividade > 18M $\Omega$ .cm), ou porção equivalente, quando a quantidade de amostra é reduzida, durante duas horas e posterior filtragem dos insolúveis. Foi feita a medição da percentagem em peso dos aniões cloreto, nitrato e sulfato por cromatografia iónica [35].
- e) A morfologia dos elementos constituintes das plaquetas (minerais e microrganismos), bem como a espessura dos filmes negros, foi feita através de microscopia electrónica de varrimento (SEM) com detector de electrões secundários ou retrodifundidos. O sistema de microanálise por espectrometria de dispersão de energias (EDS), acoplado a estes microscópios, permitiu fazer análises químicas semi-quantitativas durante um período de tempo útil (*livetime*) de 30 ou 100s sob uma tensão de 15 ou 25KeV. As amostras foram revestidas com um filme espesso de elevada condutividade (filme de ouro). Foram utilizados os equipamentos do Laboratório de Microscopia Electrónica do Instituto de Materiais da Universidade do Minho (LEICA Cambridge S360) e do Laboratório de Microscopia Electrónica do IST (Hitachi S-2400 e JEOL JSM-7001F).
- f) A caracterização mineralógica foi completada, utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção de raios infravermelhos com transformada de Fourier (espectrofotómetro Perkin Elmer-1600 Series FTIR) e de difractometria de raios X (difractómetro Philips PW 1710, APD – versão 3.6j, com radiação K $\alpha$ Cu, tensão de 40kV e intensidade de 20mA, munido de fenda de divergência automática e monocromador de grafite acoplado ao programa X' Pert

Graphics & Identify, Philips). Para esta análise, partes de plaquetas foram moídas com almofariz de ágata. Estas amostras foram sujeitas a XRD num intervalo angular entre  $3^\circ$  e  $65^\circ$   $2\theta$ , com passo de  $0,02^\circ$   $2\theta$  e tempo de contagem de 1,25s por passo. O FTIR foi efectuado no LAMPIST enquanto que a XRD foi realizada no Laboratório de Difracção de raios X do Instituto de Materiais da Universidade do Minho.

### 3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

#### 3.1 Tipologia do material pétreo aplicado

Foi realizada uma pesquisa no Arquivo da Ordem de São Francisco com o intuito de encontrar documentação sobre a proveniência da pedra aplicada na Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco. Neste contexto, foi encontrado um recibo de síndico do ano de 1793 que trata da encomenda feita, provavelmente em 1793, correspondente a material de extracção para a obra da igreja proveniente da “Pedreira da Ordem Terceira de São Francisco” (Anexo 1.1). Sabe-se que era muito comum a extracção da pedra de construção nas proximidades da futura edificação podendo portanto a pedreira, a que se refere o síndico ser no próprio local onde se encontra a igreja, ou seja, foi aplicado, com base nas semelhanças petrográficas, Granito do Porto (Folha Gráfica 1).

O Granito do Porto constitui uma extensa mancha que aflora na cidade do Porto, nos concelhos de Vila Nova de Gaia, na região a sul do Douro, de Matosinhos e da Maia [36]. Esta pedra foi intensamente explorada como material de construção, existindo mesmo referências à sua utilização no século II a.C. [11]. Costa e Teixeira [36] classificam o Granito do Porto, na notícia explicativa da folha 9-C-Porto da carta de Portugal à escala 1/50000, como um granito alcalino, de grão médio a grosseiro, leucocrata, de duas micas. Quando não meteorizado o Granito do Porto apresenta cor cinzenta clara e aspecto homogéneo. Trata-se de uma descrição concordante com a observação efectuada à cantaria aparelhada do edifício. No entanto, o Granito do Porto, quando aflora, apresenta-se mais ou menos meteorizado com coloração amarelada [11]. Este material é constituído por quartzo, microclina, plagioclase (albite-oligoclase), moscovite e biotite, tendo como minerais acessórios zircão, apatite e silimanite (fibrolite). A abundância de moscovite relativamente à biotite é nítida. A percentagem ponderal de biotite varia entre 4,0% e 4,3%. O mesmo autor refere ainda valores (% em peso) de SiO<sub>2</sub> altos (72,58% a 73,50%) e baixos de CaO (0,51% a 0,58%) [11].

#### 3.2 Observação mesoscópica

A cantaria aparelhada que constitui a fachada Sul da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco apresenta formas e graus de decaimento diferenciados. Nesta fachada, a patologia que mais se destaca, pela sua extensão, são os filmes negros. Cerca de 70% da superfície pétreo encontra-se coberta por este tipo de decaimento (Base Gráfica 1). São extremamente finos, apresentando uma morfologia idêntica ao substrato pétreo. Mediante uma observação atenta, estes cobrimentos variam, quer na sua morfologia, quer na sua tonalidade, Folha gráfica 1 e Folha gráfica 2. A sua tonalidade varia entre cinzento acastanhado, (L\*a\*b\*:64,29;1,34;11,71), a tons mais escuros de cinza, (L\*a\*b\*:48,28;1,50;10,85), até negro, (L\*a\*b\*:37,87;0,57;3,93).

Os filmes negros estudados apresentam-se baços e, mais raramente, mostram brilho metálico. Estas características foram igualmente observadas por outros autores como Begonha [11], Nord e Ericsson

[18]. Os filmes negros revelam grande aderência ao substrato pétreo, o seu aspecto é homogêneo e formam cobertura praticamente contínua sem elementos significativos em relevo.

Na superfície da pedra, em zonas abrigadas da acção directa da chuva, observa-se outro tipo de deteriorações, as crostas negras. Estas recobrem também a superfície pétrea, no entanto, são muito mais irregulares, espessas, de fácil remoção e de coloração negra.

Nesta fachada, observa-se ainda, disperso por toda a área, a formação de plaquetas e de fenómenos de desagregação granular (Base gráfica 2). O mesmo foi verificado por diversos autores em outros monumentos graníticos [11,37-40].

Em áreas em que as plaquetas se destacam, observa-se, por vezes, uma pátina de aspecto pastoso, macia ao tacto, de coloração ocre, associada a biofilmes verdes. Esta pátina ocre remove-se com facilidade, o que demonstra a sua fraca adesão ao substrato pétreo. Sempre que existem plaquetas, estas estão revestidas por um filme negro e, na sua ausência, ocorre desagregação granular (Anexo 2.1). Estas zonas de desagregação mostram-se mais reentrantes relativamente às revestidas pelos filmes negros, como consequência da intensa erosão naquelas zonas.

**Tabela 1** – Coordenadas colorimétricas do filme negro da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco. <sup>(1)</sup> Medição colorimétrica no substrato granítico, (sem filme negro).

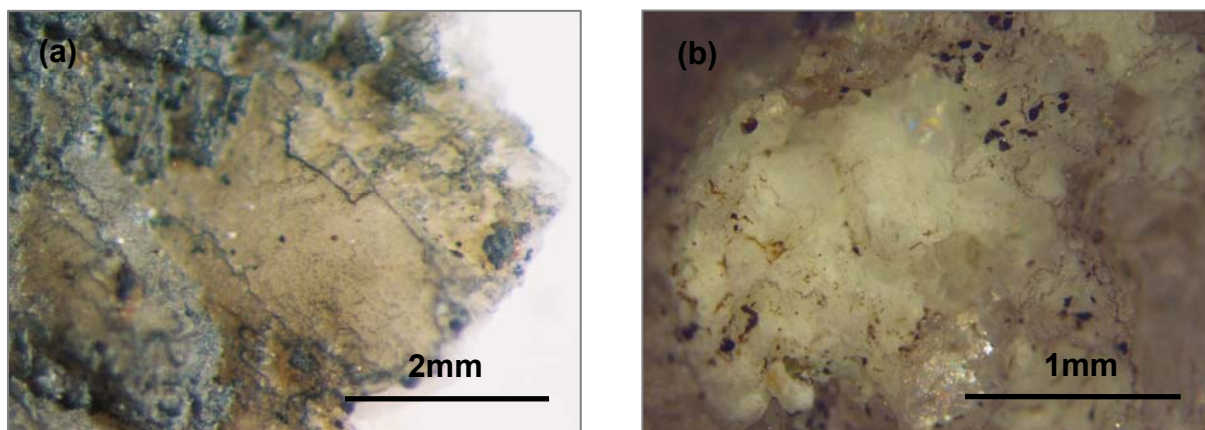
|                             | L*    | a*   | b*    |
|-----------------------------|-------|------|-------|
| <b>Média</b>                | 47,98 | 1,13 | 8,35  |
| <b>Desvio padrão</b>        | 10,45 | 0,45 | 2,55  |
| <b>Máximo</b>               | 64,29 | 1,94 | 11,71 |
| <b>Mínimo</b>               | 36,31 | 0,23 | 2,70  |
| <b>Padrão<sup>(1)</sup></b> | 73,74 | 0,36 | 7,98  |

### 3.3 Filmes negros

A observação à lupa binocular das amostras coligidas confirma que os filmes negros apresentam elevada adesão ao substrato não sendo possível a sua separação e individualização da rocha granítica. Nas Figuras 2a e 2b, observam-se as diferentes tonalidades presentes no filme negro e o seu reduzido desenvolvimento em profundidade (1µm). A espessura dos filmes negros coligidos é substancialmente diferente daquelas evidenciadas por diferentes autores como Schiavion [7] que refere a espessura dos filmes entre 0µm e 20µm em monumentos graníticos de Aberdeen. O mesmo autor refere ainda valores entre 40µm e 50µm para filmes negros sobre o Granito do Porto na Torre dos Clérigos, enquanto Begonha [11] refere uma espessura entre 80µm e 210µm sobre o mesmo material coligido no Hospital de Santo António no Porto. Outros autores mencionam valores de 20 µm a 200µm para rochas não carbonatadas [18] e espessuras entre 5µm a 1mm para monumentos graníticos da Corunha [5].



Dispersos na superfície do filme negro observam-se agregados de cristais de cor branca, assim como microrganismos localizados preferencialmente nas fronteiras dos grãos, ou seja, no espaço intergranular. Esta colonização epilítica apresenta tonalidade variando entre o vermelho escuro e o negro, e forma arredondada a ovóide ou irregular (Fig. 2b). Situação concordante à descrição de Sterflinger num estudo sobre filmes negros desenvolvidos em Granito do Porto [1].



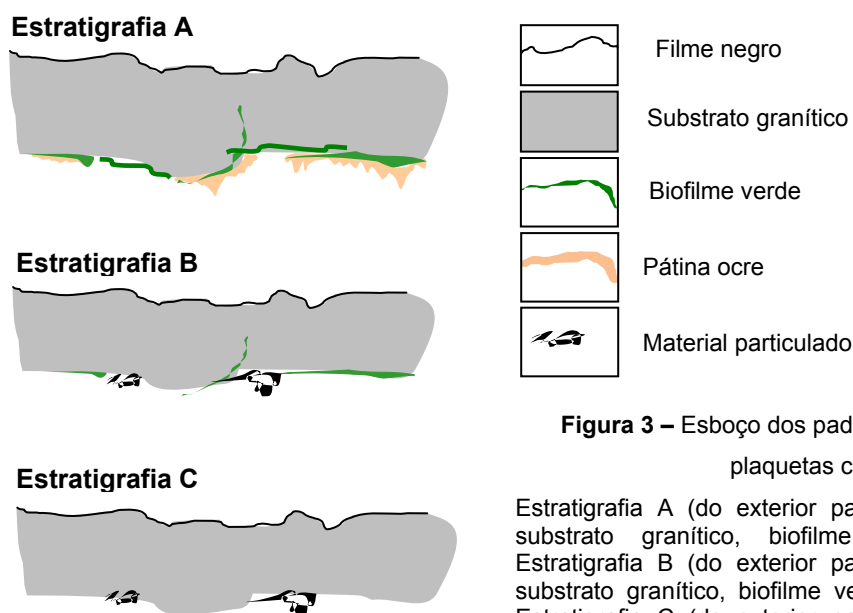
**Figura 2** – Fotomicrografias de plaquetas com filme negro.

(a) Diferentes tonalidades que o filme negro apresenta; (b) Colonização biológica epilítica situada preferencialmente nas fronteiras dos grãos.

Como referido anteriormente, as plaquetas encontram-se associadas, quer a filmes negros, quer a pátinas ocre e ainda a biofilmes. A espessura das plaquetas varia entre 0,5mm e 2mm e a sua estratigrafia obedece, a três padrões distintos (Fig. 3), referenciadas como Estratigrafia A (observada em 8 amostras), Estratigrafia B (observada em 6 amostras) e Estratigrafia C (observada em 2 amostras). A Estratigrafia C distingue-se das Estratigrafias A e B pois não se observa biofilme verde e distingue-se da Estratigrafia A por não apresentar pátina ocre e apresentar material particulado. As Estratigrafias A e B distinguem-se pela presença de pátina ocre e ausência de material particulado na primeira situação.

Apesar da existência de diferentes padrões da estratigrafia das plaquetas, o filme negro apresenta morfologia idêntica em todas as amostras, sendo a interface filme/substrato bastante nítida (Fig. 4). Nesta figura observa-se o cobrimento do substrato granítico pelo filme negro, discordante relativamente a cristais de microclina (Fig. 4a) e de moscovite (Fig. 4b). É possível igualmente observar-se a rugosidade superficial conferida pelo filme negro.

Este fenómeno de deterioração ocorre, por vezes, recortado por fendas poligonais irregulares (Fig. 4c) sendo constituído por agregados de pequenas partículas cimentadas por uma matriz amorfa. Em alguns casos, o filme negro cobre as superfícies de clivagem da moscovite ou preenche os espaços entre os vários planos da mica (Fig. 4d). A sua composição química é, essencialmente, rica em Al e Si, com menores quantidades de Ca, Fe, S e K. As quantidades de P, C, Pb, Ni variam significativamente em cada amostra. Estes resultados foram obtidos por SEM-EDS e XRF (Anexo 3).



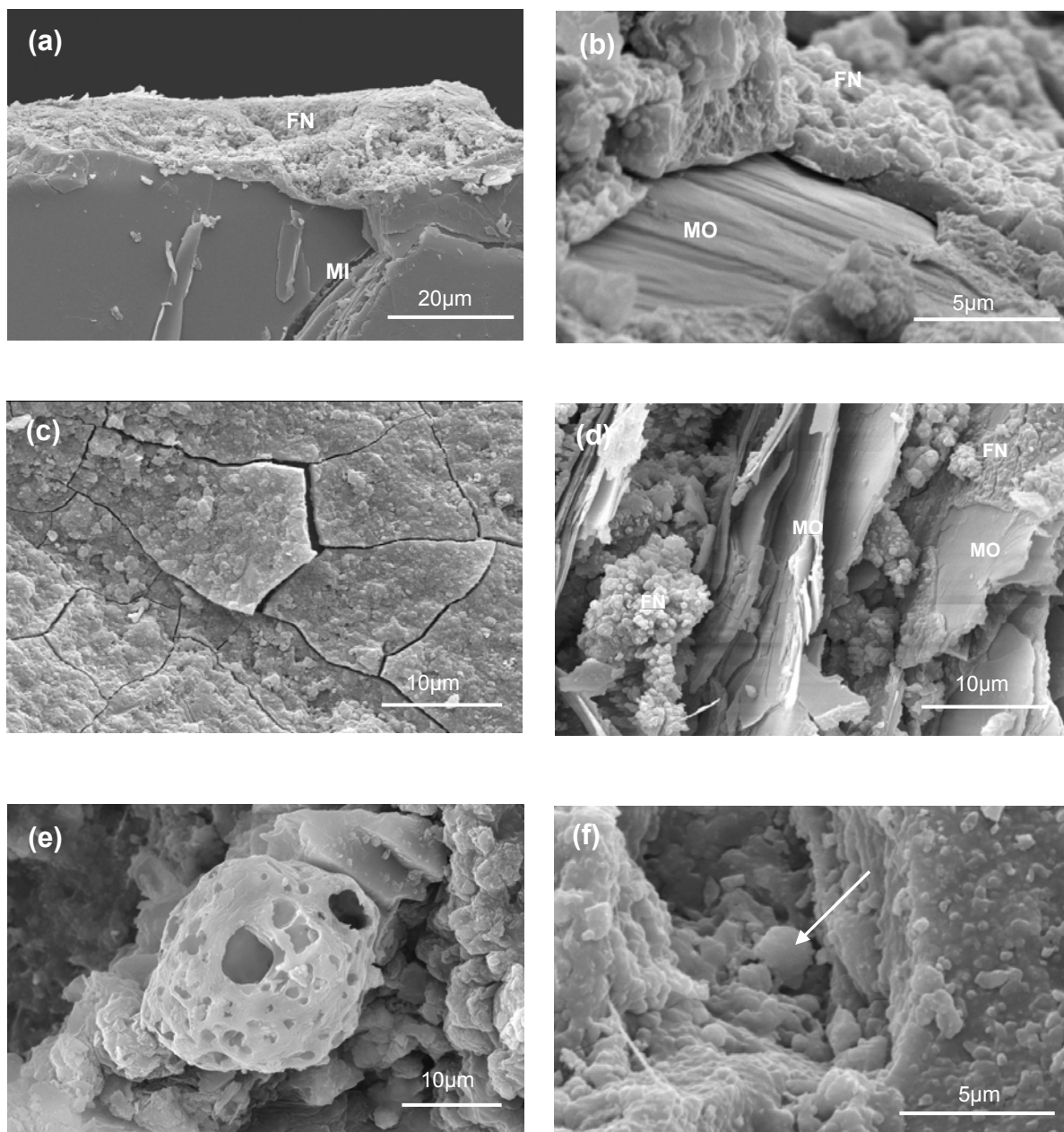
**Figura 3** – Esboço dos padrões de estratigrafia das plaquetas coligidas.

Estratigrafia A (do exterior para o interior): filme negro, substrato granítico, biofilme verde e pátina ocre; Estratigrafia B (do exterior para o interior): filme negro, substrato granítico, biofilme verde e material particulado; Estratigrafia C (do exterior para o interior): filme negro, substrato granítico e material particulado.

Tendo em atenção a pequena espessura dos filmes negros estudados ( $1\mu\text{m}$ ), esta composição química reflecte igualmente a composição do substrato pétreo de natureza granítica. De facto, ao analisar por XRD (Anexo 4) amostras de plaquetas revestidas por filmes negros verifica-se que a sua composição mineralógica é caracterizada pela presença dos minerais primários do granito - quartzo, feldspato potássico, plagioclase (albite), moscovite - e ainda caulinite, mineral secundário da meteorização herdada das pedreiras [41]. Composição química idêntica foi anteriormente referida por Aira [5], Schiavon [7] e Begonha [11] embora estes autores sublinhem a diminuição da quantidade de ferro da superfície para o interior das plaquetas. Nas análises de XRF realizadas nas faces exterior e interior de oito plaquetas do monumento em estudo, não se observou esta tendência.

Foram igualmente identificadas cinzas volantes, de superfície lisa ou rugosa, aprisionadas no filme negro juntamente com o restante material particulado, que normalmente apresenta menores dimensões (Fig. 4e e Fig. 4f). A sua composição é carbonácea e contém maiores ou menores quantidades de outros elementos como Fe, K e Ca. A existência destas partículas indica a contribuição da contaminação atmosférica para a génese dos filmes negros.

Também incorporados na matriz do filme negro são visíveis agregados de cristais de gesso, quer à superfície, quer na interface filme/substrato pétreo (Anexo 5). No Anexo 5.2, é visível a textura amorfa do filme com aspecto de gel e, no Anexo 5.3, observa-se a deformação dos folhetos da moscovite pela cristalização de gesso entre as superfícies de clivagem da mica. São ainda visíveis fragmentos do filme negro penetrando ao longo dos planos de clivagem da moscovite. O gesso de hábito lamelar apresenta figuras de dissolução que traduzem as condições de lixiviação que ocorrem nestes microambientes. É também visível a presença de microrganismos na interface filme negro/substrato. A fonte de ferro em filmes negros, que revestem monumentos graníticos, tem sido referida por vários autores [5,7,9,11,18].



**Figura 4** – Morfologia típica dos filmes negros estudados.

(a) Cristal de microclina coberto pelo filme negro; (b) Cristal de moscovite coberto pelo filme negro. Notar a clara separação filme negro/substrato granítico e a rugosidade do filme negro; (c) Fendas poligonais irregulares do filme negro; (d) Moscovite bastante alterada coberta pelo filme nas suas folhas; (e) Cinza volante de superfície porosa; (f) Cinza volante esférica de superfície lisa constituída essencialmente por Fe.

Legenda: FN-filme negro MI-microclina; MO-moscovite.

Os resultados de análises químicas por SEM-EDS de superfícies de filmes negros estudados por Begonha [11] indicam grande concentração de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3=15,23\%$ , em média) relativamente a teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do substrato granítico ( $2,63\%$ , em média). Este teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  encontrado no substrato pétreo é, aliás, próximo do analisado no granito meteorizado em afloramento ( $1,64\%$ , em média). Aquele autor indica, para além do ferro, maiores concentrações em S, Ca, Cl, Mg, Ti e P,

menores concentrações em Si e K e comportamentos não definidos para Al, Na e Mn, nos filmes negros do Hospital de Santo António, no Porto, comparativamente ao substrato granítico. Begonha [11] discute a origem do ferro na referida patologia, comparando com propostas apresentadas por diferentes autores. Begonha e Sequeira Braga [11,42,43] consideram que a maior parte do ferro presente nos filmes negros do Hospital de Santo António tem origem na deposição de partículas resultantes da poluição urbana e industrial.

No caso de estudo da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco, a nítida separação entre o filme negro e o respectivo substrato (Fig. 4) e a baixa percentagem ponderal de biotite na pedra de construção do monumento, justificam que aquele mineral não pode ser o principal responsável pela presença de ferro nos filmes negros, tal como referido por Begonha [11]. Por estas razões, a fonte de ferro é provavelmente antropogénica, resultante da poluição atmosférica industrial e urbana sobre as pedras do monumento, tal como referido na literatura acima referida. Um outro argumento que confirma este facto é a existência de partículas ricas em Ni, Fe e Pb incorporadas na superfície do próprio filme negro (Anexo 6).

Dada a presença de microrganismos associados às patologias discutidas neste trabalho, procedeu-se à caracterização e identificação de fungos e microalgas que colonizam o substrato pétreo. A morfologia dos fungos identificados, na maior parte dos casos, é filamentosa (Anexo 7.1). Mais raramente, observam-se colónias de fungos que se desenvolvem em aglomerados globulares (Anexo 7.2), tal como descrito por Sterflinger [1]. Através das técnicas da microbiologia foram identificados os seguintes géneros de fungos: *Alternaria* sp., *Aspergillus* sp., *Cladosporium* sp., *Epicoccum* sp., *Paecilomyces* sp., *Penicillium* sp., *Pithomyces* sp. e *Trichoderma* sp. (Anexo 7). Esta colonização epilítica faz parte do filme negro contribuindo também na sua coloração e, portanto, no enegrecimento da pedra do edifício. Mais raramente observou-se a presença de microalgas na interface filme negro/substrato pétreo associadas a cristais de gesso (Anexo 5.1 e Anexo 5.2). O estudo desta comunidade microbiana é discutido na secção 3.4.

### 3.4 Pátina ocre

As pátinas ocre variam a sua cor entre rosa, vermelho, castanho e amarelo (Anexo 2). Caracterizam-se por se apresentarem baças, macias ao tacto, com textura que varia entre lisa a botrioidal (Anexo 8.1 e Anexo 8.2) e espessura inferior a 1mm. As pátinas ocre estão sempre associadas a um biofilme verde que se desenvolve paralelamente ao substrato, ou seja, estas pátinas obedecem ao padrão de estratigrafia A (Fig. 2 e Anexo 2). O biofilme verde, que constitui uma comunidade microbiana endolítica, caracteriza-se por um aspecto filamentoso e desenvolve-se de forma não contínua. O desenvolvimento das pátinas ocre é determinado pelo crescimento do referido biofilme, existindo por isso, em simultâneo com o biofilme verde. A morfologia da pátina ocre imita, por vezes, as formas adoptadas pela comunidade microbiana (Anexo 8.3). Este mimetismo ocorre quando a comunidade microbiana endolítica segrega produtos de degradação formando posteriormente uma pátina [13].

A composição mineralógica destas pátinas ocre foi determinada por XRD, em amostras separadas à lupa binocular, por *hand-picking*, tentando purificar a pátina dos minerais do substrato granítico. Os

padrões de XRD são apresentados no Anexo 4.2. A whewellite ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) foi identificada pelas suas reflexões diagnósticas, estreitas e intensas, a 5.93Å, 3.649Å e 2.967Å, bem como por toda a série de reflexões presentes no difractograma. A análise química semi-quantitativa por SEM-EDS (Anexo 8.4) detectou a presença de C, O e Ca confirmando a identificação de um oxalato de cálcio. A pátina ocre de oxalato ocorre entrelaçada com diferentes materiais, como por exemplo gesso, cinzas volantes (Anexo 8.1), ou minerais do substrato granítico, como o quartzo e a moscovite.

Nas plaquetas de estratigrafia A e B (Fig. 3), onde existe biofilme verde, verificou-se a presença de Clorófitas (algas verdes) e Cianófitas (cianobactérias). O estudo das culturas biológicas por microscopia óptica permitiu a identificação de alguns géneros e famílias destes colonizadores fotossintéticos. Por SEM-EDS confirmou-se a presença destes microrganismos e observou-se ainda a presença de Bacilariófitas (diatomáceas), Anexo 9.1.

Observou-se a colonização do monumento por Clorófitas de género *Trentepohlia* sp., *Chlorella* sp. e da Ordem Chaetophorales (*Leptosira* sp. ou *Gongrosira* sp.). Identificou-se ainda o *Klebsormidium* sp. que anteriormente foi referido por Magalhães [3] como uma alga verde pertencente a uma pátina escura desenvolvida sobre granito, num monumento de Braga.

A maioria das microalgas identificadas neste trabalho é filamentosa (*Klebsormidium* sp., *Trentepohlia* sp. e Chaetophorales), apenas o género *Chlorella* sp. é unicelular. Os géneros *Klebsormidium* sp., *Trentepohlia* sp. e *Chlorella* sp. são clorófitas muito comuns neste tipo de ambientes e substrato [23]. Em relação às cianófitas foram identificados neste caso de estudo os seguintes géneros: *Plectonema* sp., *Phormidium* sp., *Chroococcopsis* sp., *Synechocystis* sp. e *Synechococcus* sp. Os dois primeiros géneros indicados são filamentosos, o género *Chroococcopsis* sp. caracteriza-se por formar agregados de células irregulares enquanto que os dois últimos nunca formam verdadeiras colónias mucilaginosas. Os géneros *Phormidium* sp. e *Plectonema* sp. são microrganismos identificados com frequência sobre substrato pétreo [23]. O *Synechococcus* sp. foi igualmente identificado em filmes negros sobre pedras graníticas [5]. O desenvolvimento destas comunidades de microalgas nos monumentos históricos está, na maior parte das vezes, associado a zonas de maior humidade e retenção de água. Este ambiente sub-aéreo em que as microalgas se desenvolvem resulta numa variabilidade de expressões morfológicas, dificultando a sua identificação.

É bastante comum o desenvolvimento endolítico de comunidades fotossintéticas em substrato granítico como acontece neste caso de estudo. A ocupação deste nicho é interpretada como uma estratégia de sobrevivência às condições extremas da superfície, redução da intensidade da luz, disponibilidade de água e redução do calor [2-4,13,26,44]. Os cristais translúcidos de quartzo, mineral essencial do granito, permitem a passagem de luz para o interior do substrato possibilitando, desta forma, o desenvolvimento de microrganismos fotossintéticos. No entanto, a presença do filme negro à superfície diminui a quantidade de luz penetrante, sendo que a profundidade média de desenvolvimento microbiano nas amostras coligidas se situa entre 0,5mm a 2mm, intervalo de valores correspondente à espessura das plaquetas. A profundidade de desenvolvimento dos microrganismos fotossintéticos neste caso de estudo situa-se entre os valores indicados por Saiz-Jimenez [26] (2mm a 3mm para minerais translúcidos e 0,5mm a 1mm para opacos).

### 3.5 Desagregação granular

A desagregação granular e a formação de plaquetas tem sido muitas vezes associada à presença de sais solúveis na superfície ou no interior das pedras [7,8,11]. No caso presente apenas foi detectado o gesso, por XRD e FTIR, como sal solúvel (Anexo 5.5). Na análise por SEM-EDS, o gesso foi igualmente confirmado. Foram ainda realizadas análises químicas de extracto solúvel em água de amostras de plaquetas associadas a filmes negros (Tabela 2) que mostram a preponderância de sulfatos em três das cinco amostras estudadas, e em quantidades muito menores de cloretos e nitratos. Todavia, a concentração de sulfatos nestas plaquetas é muito inferior, como seria de esperar, face ao exposto nos sub-capítulos anteriores, àquela existente nas amostras de crostas negras.

Como se observou no Anexo 5, o gesso cristaliza a alguns milímetros de profundidade e entre os planos de clivagem das micas. A pressão exercida pelo crescimento dos cristais bem como a pressão de hidratação e expansão térmica contribuem para a introdução de maiores tensões na pedra, conduzindo a uma maior deterioração.

**Tabela 2** – Análises químicas de extracto solúvel em água de amostras de plaquetas associadas a filmes.

(\*) Concentração de iões cloreto, nitrato e sulfato em água desionizada.

| Amostras                      | Filmes negros |     |     |       |      | Crostas negras |        | Padrão (*) |
|-------------------------------|---------------|-----|-----|-------|------|----------------|--------|------------|
|                               | 01            | 07  | 8   | 10    | 13   | 06             | 11     |            |
| Cloreto (mg.l <sup>-1</sup> ) | 3,2           | 0,7 | 0,6 | 2,7   | 2,8  | 33,3           | 3,00   | 0,98       |
| Nitrato (mg.l <sup>-1</sup> ) | 3,8           | 2,9 | 2,3 | 1,6   | 2,8  | 47,3           | 11,8   | 2,34       |
| Sulfato (mg.l <sup>-1</sup> ) | 69,7          | 1,8 | 1,4 | 251,2 | 24,8 | 6586,7         | 1636,0 | 0,84       |

### 3.6 Génese dos filmes negros, pátinas ocre, plaquetas e desagregação granular

A génese dos filmes negros e pátinas ocre tem vindo a ser associada à meteorização dos minerais da própria rocha e à deposição de partículas atmosféricas, às alterações de produtos de tratamento que tenham sido aplicados, ou a mecanismos biogeoquímicos. Outros autores consideram que resultam de uma combinação de factores e não de um agente isolado [4,13,16,44].

Relativamente aos fenómenos de dissolução (etch pits) observados em algumas amostras de filmes negros e pátinas ocre, algumas considerações devem ser feitas.

O estudo da meteorização intramineral de granitos de NO de Portugal [41], incluindo o Granito do Porto, mostrou que a plagioclase é o mineral mais afectado e a sua porosidade aumenta significativamente, comparada com a da microclina. O quartzo é o mineral menos afectado pela meteorização mostrando algumas fissuras, mas não ocorrendo nenhuma evidência de dissolução química.

Com o avanço da meteorização, isto é, passando da rocha meteorizada ainda compacta ao granito arenizado (arenas), as diferenças entre as modificações físicas dos minerais primários são reflectidas na alteração química. Por exemplo, a desestabilização dos feldspatos começa na superfície do cristal, em microssítios já estruturalmente perturbados (*dislocation*, figuras de dissolução, clivagens e fracturas). Sob o ponto de vista químico-mineralógico a caulinite e a gibsita representam o estágio mais avançado da meteorização daqueles granitos, correspondente a uma intensa hidrólise dos feldspatos e micas.

A meteorização biogeoquímica ocorre na interface constituintes (rochas e minerais) /organismos vivos. Os feldspatos são mais susceptíveis ao ataque microbiano do que o quartzo porque contêm iões que reagem fortemente com compostos produzidos por microrganismos [44]. Barker, Welch e Benfiel mostraram que tanto experiências bióticas como abióticas, indicam que a produção microbiana de ligantes orgânicos pode ser particularmente importante no aumento da meteorização dos feldspatos a pH aproximadamente neutro.

Observações por SEM-EDS da colonização biológica das pedras graníticas da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco tornaram possível uma breve abordagem sobre a meteorização biogeoquímica.

A distribuição dos padrões de figuras de dissolução pode ser observada na Figura 5a num grão de feldspato analisado por SEM-EDS, na face exterior do filme negro. A formação dos *etch pits* desenvolve-se mais intensamente no bordo do grão de feldspato potássico, onde se identificaram fenómenos de albitização e na própria fronteira da microclina com a albite. As Figuras 5b e 5c de outros grãos de albite, da face exterior do filme negro, mostram intensa corrosão com formação de *etch pits*, alguns com formas euédricas que ocorrem segundo um padrão linear. Estes factos parecem indicar que as figuras de dissolução são controladas cristalograficamente [44]. O aspecto intensamente corroído dos feldspatos só foi observado nas arenas graníticas, particularmente na plagioclase, o que abona a favor de uma forte componente de meteorização biogeoquímica das pedras da edificação em estudo. Os feldspatos actuam, assim, como uma fonte directa de nutrientes minerais para a colonização microbiana.

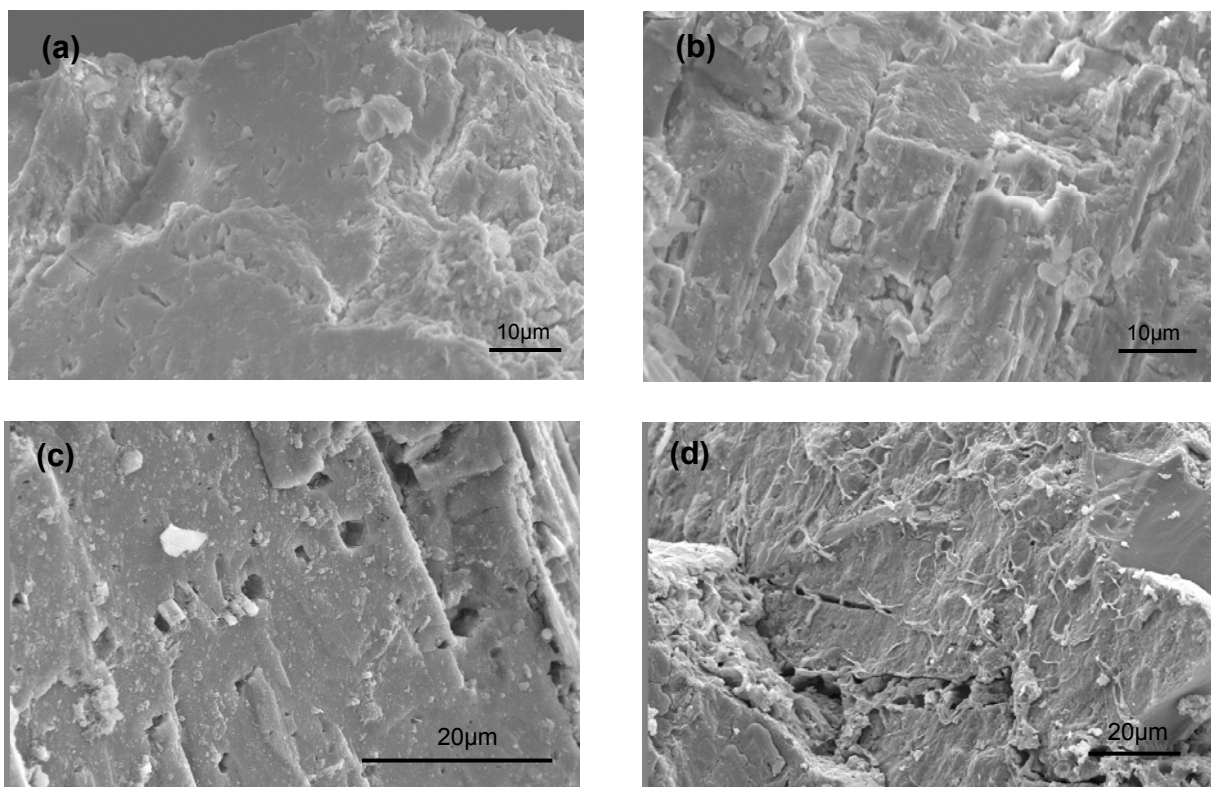
Ainda na face exterior do filme negro observou-se, em perfil, o revestimento da superfície de um grão de quartzo (Fig. 5d) por hifas e a penetração de microalgas em fissuras, mais ou menos abertas. Segundo Barker *et al.* [44] parece ser persuasivo que microrganismos tenham desenvolvido mecanismos para extrair,activamente, sílica dos minerais silicatados, uma vez que a sílica é um nutriente requerido por muitos organismos (e. g. diatomáceas). Os mesmos autores referem também que, embora a dissolução do quartzo não seja afectada por ácidos inorgânicos, os dados de terreno e experimentais demonstraram que o quartzo é susceptível ao ataque de ligantes orgânicos. Portanto, a produção microbiana destes últimos ligantes pode, potencialmente, modificar reacções geoquímicas envolvendo sílica.

As observações por SEM-EDS realizadas no interior de uma plaqueta, com estratigrafia A (Fig. 3), mostraram numerosas figuras de dissolução de um grão de quartzo situado na interface biofilme verde/substrato granítico. Salientam-se as formas triangulares bem definidas dos *etch pits* na superfície do quartzo (Fig. 6a). Estes aspectos indicam uma corrosão biogeoquímica activa. Ainda na



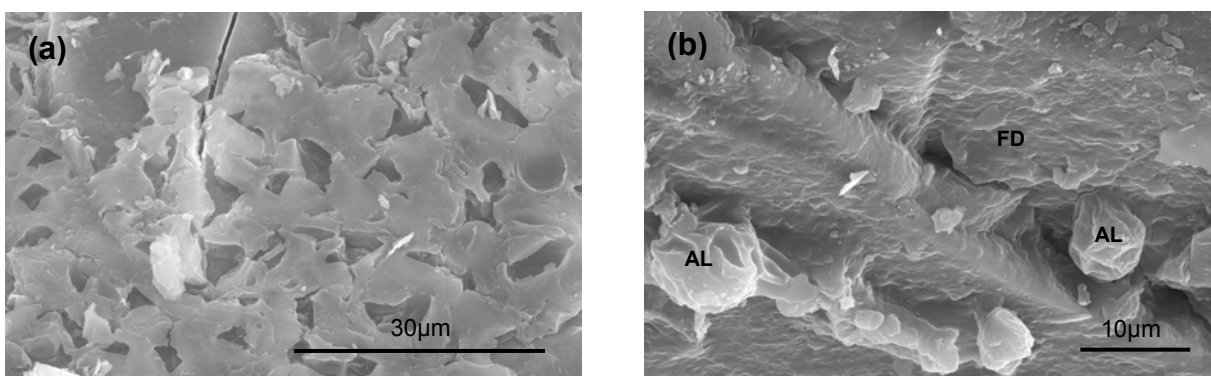
interface biofilme verde/substrato granítico pode ser observado a relação de dependência entre algas e feldspatos (Fig. 6b). Estes microrganismos encontram-se ligados a planos de fraqueza do mineral hospedeiro. Observou-se ainda que a superfície do feldspato se encontra fortemente rugosa.

Estas imagens mostraram que as superfícies dos minerais parecem ser mais extensamente corroídas, quimicamente, debaixo de biofilmes.



**Figura 5** – Figuras de dissolução na face exterior das plaquetas.

(a) Feldspato potássico com figuras de dissolução localizadas mais intensamente na borda do mineral; (b) e (c) Grãos de albite onde se observam figuras de dissolução de forma euédrica que ocorrem segundo padrões lineares; (d) grão de quartzo colonizado por hifas de fungos e penetração de microalgas em fissuras.



**Figura 6** – Figuras de dissolução na face interior das plaquetas.

(a) Grão de quartzo com figuras de dissolução de forma triangular; (b) Microalgas em corrosão activa incorporadas na superfície de um feldspato.

Legenda: AL=microalgas; FD=feldspato.



Vários microrganismos, como algas e fungos, excretam iões  $H^+$ , ácidos e agentes complexantes. Estes são responsáveis por fenómenos de dissolução, à superfície das rochas, de diferentes minerais silicatados entre os quais, mesmo o quartzo é dissolvido [45]. Robert e Tessier referem que o ácido oxálico é frequentemente excretado por fungos sendo o agente de dissolução mais activo. A solubilização de elementos químicos (Al, Fe, Cu, Zn, Ni, Mn, Ca e Mg) pode ocorrer através da produção microbiana de agentes complexantes ou quelatos, formando complexos organo-metálicos ou quelatos organo-metálicos. Entre os compostos quelantes formados por microrganismos incluem-se os ácidos orgânicos simples, como por exemplo o ácido oxálico [3]. A precipitação de oxalatos de Fe, Mg ou Ca é frequente nestes ambientes. A complexólise, além de remover e mobilizar compostos de tipo quelatos de Al e Fe inibe a cristalização, conduzindo à formação de minerais do tipo alofana e ferrihidrite [45]. Estes autores referem ainda que o transporte coloidal é um mecanismo importante associado à complexólise.

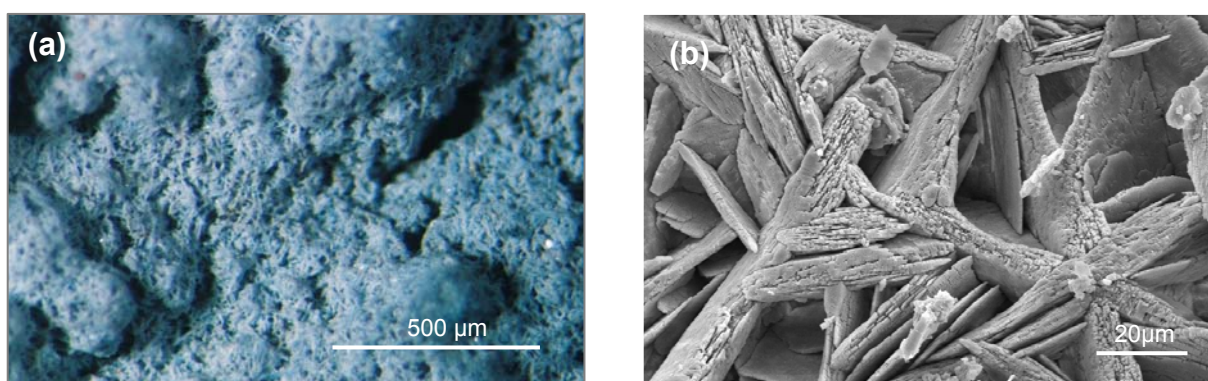
A precipitação de produtos dissolvidos Si-Al, Si-Fe ou Fe e Ca ocorre muito próximo de sítios de meteorização ou mesmo à volta dos próprios organismos.

Assim, o microssistema microbiano parece ser um sistema específico onde ocorrem fenómenos de dissolução-precipitação numa curta distância [45].

A partir de observações *in situ*, estudos microbiológicos, análises químicas e mineralógicas poder-se-ia tomar por demonstrada a origem biológica destas pátinas de oxalato. No entanto, vários autores [13,46,47] defendem que esta patologia tem origem na acção do homem. Este tipo de formação de pátina é habitualmente chamado de *scialbatura* e trata-se da deterioração de compostos orgânicos oriundos de tratamentos protectivos anteriores na superfície do monumento e posterior formação de pátinas de oxalato. No presente trabalho, a Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco não foi, provavelmente, alvo deste tipo de intervenções. Averiguou-se que desde os anos 60 do século XX não foi aplicado nenhum tratamento protectivo na cantaria da igreja [48]. No que diz respeito aos filmes negros, esta hipótese também não se aplica. Como foi referido anteriormente, os filmes negros analisados são constituídos por um agregado de materiais particulados (Fig.4) embebidos numa matriz amorfa. Essas partículas provêm, provavelmente, de fonte exógena bem como as cinzas volantes e as partículas metálicas descritas. A Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto está enquadrada num complexo de monumentos graníticos. A desagregação granular é um tipo de deterioração habitual dos monumentos graníticos, podendo este fenómeno de degradação contribuir para a deposição de partículas siliciosas em monumentos adjacentes. A deposição de partículas exógenas tem sido referida, anteriormente, por vários autores [4,13]. Um outro argumento que apoia a fonte exógena do material que integra os filmes negros relaciona-se com o facto de não existir uma transição gradual na interface filme negro/substrato, de facto os filmes negros são claramente discordantes do substrato pétreo (Fig. 4). Assim, os mecanismos de dissolução-precipitação biogeoquímicos atrás discutidos são um dos processos que contribuem para a formação de filmes negros.

### 3.7 Crostas negras

As crostas negras comparativamente aos filmes negros constituem cobrimentos irregulares, de remoção muito fácil, localizando-se em zonas abrigadas da intempérie. A sua morfologia e composição é distinta da dos filmes negros: apresentam-se mais espessas com aspecto botrioidal (Fig. 7a), muito enriquecidas em Ca e S o que justifica a presença de gesso na sua composição (Anexo 3 e Anexo 5.5). O gesso apresenta hábito lamelar, assemelhando-se a rosas do deserto, evidenciando abundantes figuras de dissolução (Fig. 7b e Fig. 8a). Foram também detectadas cinzas volantes ricas em Si e Al, com menores quantidades de Ca, Fe e K (Fig. 8b).



**Figura 7** – Morfologia de amostras de crostas negras observados à lupa binocular e EDS-SEM

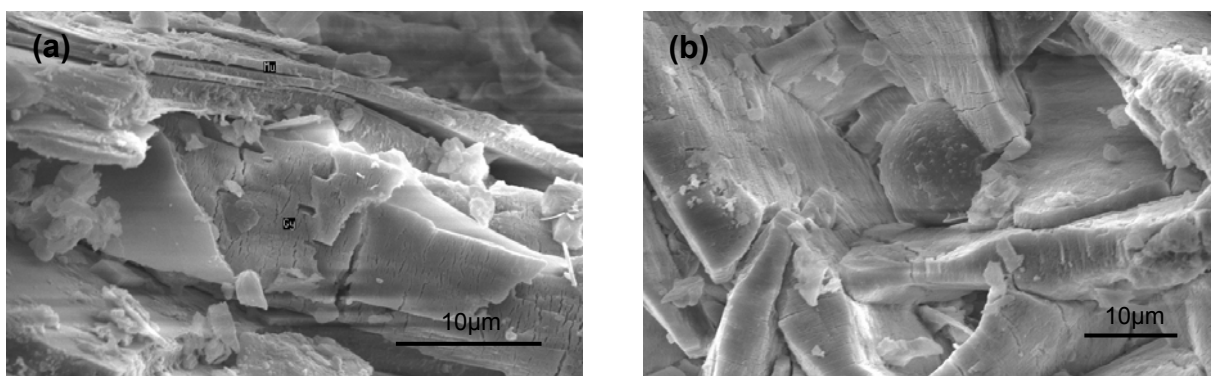
(a) Fotomicrografia que evidencia a morfologia botrioidal; (b) Intercrescimento de cristais de gesso onde se evidenciam algumas figuras de dissolução.

As crostas negras, atribuídas à contaminação atmosférica resultam da deposição de gases e partículas carbonáceas na superfície dos edifícios e interacção com o substrato pétreo. As crostas negras formam-se normalmente em substrato de natureza calcária, são constituídas por gesso resultante da reacção do  $\text{SO}_2$  atmosférico (coadjuvados por outros catalizadores como o  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$ , etc.) com o carbonato de cálcio. Todavia, a formação de crostas negras em substrato granítico não pode ser justificado por este processo. No caso específico em estudo, o Granito do Porto é uma rocha com baixos teores em cálcio (percentagem em peso de  $\text{CaO}$  - 0,51 a 0,58) [11], o que não justifica, *per si*, o gesso encontrado neste monumento. Outras fontes externas ao material pétreo têm que ser encontradas para justificar a sua formação. Entre elas encontram-se as argamassas das juntas bem como revestimentos a cal da superfície pétreo como potenciais fontes de cálcio para a formação desta patologia/produto de alteração (crosta negra/gesso) em rochas não carbonatadas. Neste caso de estudo não existe no entanto uma correlação entre as áreas onde se encontram as crostas negras e as áreas onde se desenvolvem as juntas de blocos de cantaria, ou seja, as crostas negras não se encontram na sua proximidade (por se tratarem de zonas expostas à intempérie) mas sim em zonas abrigadas da acção directa da chuva. De qualquer forma, por acção da água da chuva há solubilização das argamassas de cal, seguida da mobilização da solução salina que acaba por

precipitar/depositar nos locais em que as condições de temperatura e humidade relativa do ar são favoráveis, havendo posterior reacção com o  $\text{SO}_2$  atmosférico e formação do gesso.

A água das chuvas pode contribuir igualmente como fonte de cálcio. O resultado de análises químicas à água das chuvas do Porto aponta para uma forte presença de iões  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  [40]. As cinzas volantes constituem também uma importante fonte de enxofre, contribuindo igualmente para formação deste fenómeno de degradação.

Nem sempre a cristalização do gesso ocorre à superfície, pois a solução salina gerada circula através do sistema poroso da rocha (neste caso essencialmente fissural) e se as condições termohigrométricas forem favoráveis ocorre precipitação.



**Figura 8** – Desenvolvimento dos cristais de gesso observado por EDS-SEM em amostras de crostas negras.

(a) Crescimento de um cristal de gesso mostrando figuras de dissolução entre as folhas da moscovite; (b) Cinza volante de superfície lisa aprisionada na rede de cristais de gesso.

#### **4. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Os microrganismos, nomeadamente cianófitas, clorófitas e fungos, são possivelmente os principais agentes deteriorantes da fachada Sul da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco, monumento construído em material granítico, mais especificamente, Granito do Porto. Os microrganismos estão associados aos mais importantes fenómenos de degradação encontrados na pedra granítica deste monumento: filmes negros, plaquetas, pátina ocre e biofilme verde.

No que se refere aos filmes negros, apesar da variabilidade de tonalidade ou da sua localização na fachada da igreja estudada, são em tudo similares. Formam uma superfície rugosa discordante do substrato pétreo granítico, apresentam espessura média de 1µm e são constituídos essencialmente por: material particulado rico em Si-Al; cinzas volantes; gesso; partículas metálicas (Ni, Fe, Pb) e fungos filamentosos.

A justificação da cor escura dos filmes e consequente enegrecimento das superfícies pétreas é contributo de vários factores. As cinzas volantes, bem como as partículas metálicas enegrecem a superfície pelo seu enriquecimento em C, Pb, Ni, Fe. A colonização epilítica, por fungos, é também um contributo já que a sua cor habitual nestes ambientes é negra.

Todo o material exógeno ao material pétreo incluindo os microrganismos encontra-se cimentado por uma matriz amorfa de composição essencialmente aluminossilicatada. A formação desta matriz tem provavelmente origem biogeoquímica através de mecanismos de dissolução dos minerais silicatados pertencentes ao substrato (como foi provado) e posterior precipitação da matriz amorfa aluminossilicatada. A acção biogeoquímica dos microrganismos estende-se igualmente ao material particulado e cinzas volantes. A presença de partículas resultantes da combustão incompleta dos combustíveis fósseis (material orgânico), detectadas neste trabalho, favorece o desenvolvimento dos microrganismos heterotróficos assim como as células de microrganismos fotossintéticos.

Associadas aos filmes negros foram observadas e estudadas neste trabalho outras formas de degradação como a formação de pátinas ocre, desagregação granular e plaquetas.

As pátinas ocre ocorrem sempre associadas ao biofilme verde e desenvolvem-se paralelamente ao substrato pétreo. Os microrganismos presentes são responsáveis pela produção microbiana de ácido oxálico permitindo a formação de complexos organo-metálicos como o oxalato de cálcio. Desta interligação entre agentes (microrganismos fotossintéticos) e produtos (oxalato de cálcio) decorre uma pátina de morfologia semelhante às estruturas biológicas responsáveis pelo seu desenvolvimento. Assim, as pátinas ocre são essencialmente constituídas por oxalato de cálcio que se entrelaça com os diferentes materiais como o gesso, cinzas volantes ou minerais do próprio granito.

Outro tipo de fenómenos de degradação apresentados por este caso de estudo foi a desagregação granular e a formação de plaquetas (formas de degradação habituais em pedra granítica aplicada em património cultural construído). A desagregação granular e a formação de plaquetas estão normalmente associadas à cristalização de sais solúveis e à própria anisotropia dos granitos. Como foi demonstrado, o gesso é o sal predominante em todas as amostras analisadas contribuindo desta forma para a formação de plaquetas e desagregação granular. No entanto, existem outros fenómenos igualmente importantes na génese destas formas de degradação. Os microrganismos epilíticos e

endolíticos identificados neste trabalho produzem substâncias poliméricas extracelulares que se contraem e se expandem, assumindo um papel semelhante aos sais solúveis. As hifas dos fungos por outro lado penetram alguns milímetros em profundidade no substrato agravando ainda mais os danos mecânicos. Ao mesmo tempo a existência do biofilme possibilita a formação da pátina ocre que, por sua vez, favorece o crescimento dos microrganismos por se tratar de um oxalato de cálcio hidratado (whewellite) e, por isso, conter água na sua rede cristalina. O próprio filme negro altera as propriedades físicas da superfície pétrea criando uma interface mais resistente e menos permeável ao vapor de água. Todos estes mecanismos contribuem para o decaimento do substrato granítico estando na origem dos fenômenos de degradação estudados.

Finalmente, as crostas negras estudadas neste trabalho revelaram mecanismos de formação muito distintos do apresentado para os filmes negros, sendo constituídas essencialmente por gesso. Na gênese destas crostas não parece existir influência do substrato granítico ao contrário do que ocorre sobre rochas calcárias onde o cálcio proveniente da rocha tem um papel crucial. A fonte de cálcio para as crostas negras, neste caso de estudo, advém essencialmente das águas da chuva e de argamassas.

Através do uso de diferentes métodos de exame e análise, foi assim possível caracterizar do ponto de vista mineralógico, químico, morfológico e biológico as principais formas de degradação ocorrentes na fachada principal da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco. Trata-se de um componente fundamental para o diagnóstico do estado de conservação deste edifício e com implicações decisivas na escolha e implementação das intervenções de conservação e restauro que venham a ter lugar.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- 1 Sterflinger, K., Blazquez, F., Gracia-Valles, M., Krumbein W. E. and Vendrell-Saz, M., 'Patina, microstromatolites and black spots as related to biodeterioration processes of granite', in *Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments*, 28-30 November 1994, Santiago de Compostela, ed. M. A. Vicente, J. Delgado-Rodrigues, J. Acevedo, European Commission, Brussels (1996)391-398.
- 2 Garcia-Vallès, M., Vendrell-Saz, M., Molera, J. and Blazquez, F., 'Interaction of rock and atmosphere: patinas on Mediterranean monuments', *Environmental Geology* **36** (1998)137-149.
- 3 Magalhães, S., *Biodeterioração de um monumento da cidade de Braga – Estudo microbiológico da pedra granítica*, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho (2000).
- 4 Sanjurjo Sánchez, J., *La sequencia de alteración de superficies graníticas. Influencia de factores litológicos, geodinámicos, climáticos y biológicos*, Tesis Doctoral, Universidade de Corunã (2005).
- 5 Aira, N., *Patinas oscuras sobre rocas graníticas: génesis y composición*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela (2007).
- 6 Prieto, B., Aira, N. and Silva B., 'Comparative study of dark patinas on granitic outcrops and buildings', *The Science of the Total Environment* **381** (2007)280-289.
- 7 Schiavion, N., 'Soiling of urban granite 1: microfabrics and mineralogical aspects', in *Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments*, 28-30 November 1994, Santiago de Compostela, ed. M. A. Vicente, J. Delgado-Rodrigues, J. Acevedo, European Commission, Brussels (1996)307-312.
- 8 Schiavion, N., 'Soiling of urban granite 2: chemical analyses of dark surficial patinas', in *Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments*, 28-30 November 1994, Santiago de Compostela, ed. M. A. Vicente, J. Delgado-Rodrigues, J. Acevedo, European Commission, Brussels (1996)313-318.
- 9 Delgado Rodrigues, J., 'A brief introduction to the degradation and conservation of granitic rocks', in *Conservation of Granitic Rocks*, ed. J. Delgado Rodrigues and D. Costa, LNEC, Lisboa (1996)1-12.
- 10 Silva, B., Rivas, T. and Prieto, B., 'The iron-rich or gypsum-rich patina present on Santiago Cathedral.Do they have a biologically control origin', in: III Int. Symp. On Biodeterioration and Biodegradation, 1996, Santiago de Compostela, 79-80.
- 11 Begonha, A. J., *Meteorização do granito e deterioração da pedra em monumentos e edifícios da cidade do Porto*, Tese de doutoramento, Universidade do Minho (1997).
- 12 Ortega-Calvo J. J., Hernandez-Marine M., Saiz-Jimenez , 'Cianobacteria and algae on historic buildings and monuments', in *Recent Advances in Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 1, ed. K.L. Garg, N. Garg and K.G. Mukerji , Vol. 1, Naya Prokash, Calcutta (1993) 173–203.

- 13 Dorn, R., *Rock Coatings-Developments in Earth Processes Processes* 6, Elsevier Science Pub., Amsterdam (1998)41-65; 279-323.
- 14 Warscheid, Th. and Braams, J., 'Biodeterioration of stone: a review', *International Biodeterioration & Biodegradation* **46** (2000)343-368.
- 15 Krumbein, W. and Werner, D., 'The microbial silica cycle' in *Microbial Geochemistry*, ed. W. E. Krumbein, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1983)125-158.
- 16 Curtiss, B., 'Origin Development and chemistry of silica-alumina rock coatings from the semi-arid regions of the island of Hawaii', *Geochimica et Cosmochimica* **49** (1995)49-56.
- 17 Fiora, L., Chiari, G. and Compagnoni, R., 'Granitic roks in the historic buildings of Turin (Piedmont, Italy) in *Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments*, 28-30 November 1994, Santiago de Compostela, ed. M. A. Vicente, J. Delgado-Rodrigues, J. Acevedo, European Commission, Brussels (1996) 375-380.
- 18 Nord, A. G. and Ericsson, T., 'Chemical Analysis of thin black layers on building stone', *Studies in Conservation*, **38** (1993)25-35.
- 19 Gonzalez-del Valle, M., Dorronsoro, C., Dueñas, M., Velasco, S., Ibarburu, I. and Saiz-Jimenez, C., 'Microbial communities in black crusts: an approach for assessing carbon utilisation', in *Molecular Biology and Cultural Heritage*, ed. C. Saiz-Jimenez, Swets & Zeitlinger, Lisse (2003)219-223.
- 20 Saiz-Jimenez, C., 'Microbial melanins in stone monuments', *The Science of the Total Environment* **167** (1995)237-286.
- 21 Saiz-Jimenez, C., 'Biodeterioration vs biodegradation: the Role of the microorganisms in the removal of pollutants deposited on historic buildings', *International Biodeterioration & Biodegradation* **40** (1997)225-232.
- 22 Saiz-Jimenez, C., 'Deposition of airborne organic pollutants on historic buildings', *Atmosphere Environment* **27(B)** (1993)77-85.
- 23 Ortega-Calvo, Ariño, X., Hernandez-Marine, M., Saiz-Jimenez, C., 'Factors affecting the weathering and colonization of monuments by phototrophic microorganisms', *The Science of the Total Environment* **167** (1995)329-341.
- 24 Berthelin, J., 'Microbial weathering processes', in *Microbial Geochemistry*, ed. W. E. Krumbein, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1983)223-251.
- 25 Urzì, C. and Krumbein, W., 'Microbiologic impacts on the cultural heritage', in *Durability and Change-The science,responsibility, and cost of sustaining cultural heritage*, 6-12 December1992, Berlim, ed. W. Krumbein, P. Brimblecombe, D. Cosgrove, S. Staniforth, Willey, Chichester (1994) 107-135.

- 26 Saiz-Jimenez, C., 'Biogeochemistry of weathering processes in monuments', *Geomicrobiology Journal*, **16** (1999)27-37.
- 27 Eiras, J. C., Os Terceiros Franciscanos da Cidade do Porto, Dissertação para o acto de Licenciatura, Faculdade de Letras da Universidade do Porto, 1972.
- 28 Philips, A., *Mycology. An introduction to the fungi*, Universidade Nova de Lisboa, unpublished.
- 29 Bourrelly, P., *Les algues d'eau douce. Initiation à la systématique. Les algues vertes*, Boubée & Cie, Paris (1972).
- 30 Bourrelly, P., *Les algues d'eau douce. Initiation à la systématique. 3. Les algues bleues et rouges*, Boubée & Cie, Paris, (1975).
- 31 Bourrelly, P., *Les algues d'eau douce. Initiation à la systématique. Les algues vertes, Compléments*, Boubée & Cie, Paris (1988).
- 32 Christensen, T., *Algae, a taxonomic survey*, AiO Print Ltd, Odense (1994).
- 33 Komárek, J. and Anagnostidis, K., *Süßwasserflora von Mitteleuropa. Band. 19 (1). Cyanoprokariota. I. Chroococcales*, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart (1998).
- 34 Komárek, J. and Fott, B., *Das Phytoplankton des Süßwassers. Teil 7 (1). Chlorophyceae, Ordnung Chlorococcales. E*, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1983).
- 35 Alves, C.A.S, *Estudo da deterioração de materiais graníticos aplicados em monumentos da cidade de Braga (Norte de Portugal). Implicações na conservação do património construído*, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho (1997) 291.
- 36 Costa, J. C. and Teixeira, C., *Carta Geológica de Portugal na escala 1/50000. Notícia explicativa da folha 9-C(Porto)*, Serviços geológicos de Portugal, Lisboa (1957)21-26.
- 37 Casal Porto, M., Delgado Rodrigues, J. and Silva Hermo, B., 'Construction materials and decay problems of Salomé church in Santiago de Compostela', in proceedings *7<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation Stone*, Lisboa 1992, eds. J. Delagado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias, LNEC, vol.1, Lisboa (1992) 3-10.
- 38 Begonha, A., Jeannette, D., Hammecker, C. and Sequeira Braga, M. A., 'Physical characteristics of the Oport granite related to stone decay in monuments', in *International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, eds V. Fassina, H. Ott, F. Zezza. Venice, 22-25 June 1994.
- 39 Schiavon, N., Chiavari, G., Schiavon, G. and Fabbri, D., 'Nature and decay effects of urban soiling on granitic building stones', *The Science of the Total Environment* **167** (1995) 87-101.



- 40 Sequeira Braga, M., A., Alves, C., Begonha A. and Gomes da Silva, F., Industrial and urban pollution in portuguese granitic monuments: comparative study between two regions, in *Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments*, 28-30 November 1994, Santiago de Compostela, ed. M. A. Vicente, J. Delgado-Rodrigues, J. Acevedo, European Commission, Brussels (1996)127-132.
- 41 Sequeira Braga, M.A., Paquet, H. and Begonha. A., 'Weathering of granites in a temperate climate (NW Portugal): granitic saprolites and arenization', *Catena* **49** (2002)41-56.
- 42 Begonha, A. and Sequeira Braga M., A., 'Characterization of black crusts and thin black layers in granitic monuments: the role of air pollution' in *European Commision Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments*, Santiago de Compostela 1994, ed. M.A.Vicente, J. Delgado Rodrigues & J.Acevedo, Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº 5 (1996)121-126.
- 43 Begonha, A. and Sequeira Braga, M.A., 'Black crusts and thin black layers in granitic monuments: their characterization and the role of air pollution' in *8th International Congress on Degradation and Conservation of Stone*, Berlin 1996, ed. Josef Riederer, vol. 1, Berlin (1996)371-375.
- 44 Barker, W., Welch, S. and Banfiel, J., 'Biochemical weathering of silicate minerals', in *Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals*, *Reviews in Mineralogy* 35, ed. Paul H. Ribbe, Virginia (1997) 390-427.
- 45 Robert, M. and Tessier, D.(1992) - Incipient weathering: some new concepts on weathering, clay formation and organization. In: *Developments in Earth Surface Processes*, nº2. Weathering, Soils & Paleosoils. I.P. Martini & W. Chesworth (Editors), pp. 71-105.
- 46 Lazzarini, L. and Salvadori, O., 'A reassessment of the formation of the patina called *scialbatura*', *Studies in Conservation* **34** (1989)20-26.
- 47 Fassina, V., 'New findings on past treatments carried out on stone and marble monuments' surfaces, *The Science of the Total Environment* **167** (1995)185-203.
- 48 Rocha, D., Venerável Ordem Terceira de São Francisco, personal communication (2007).

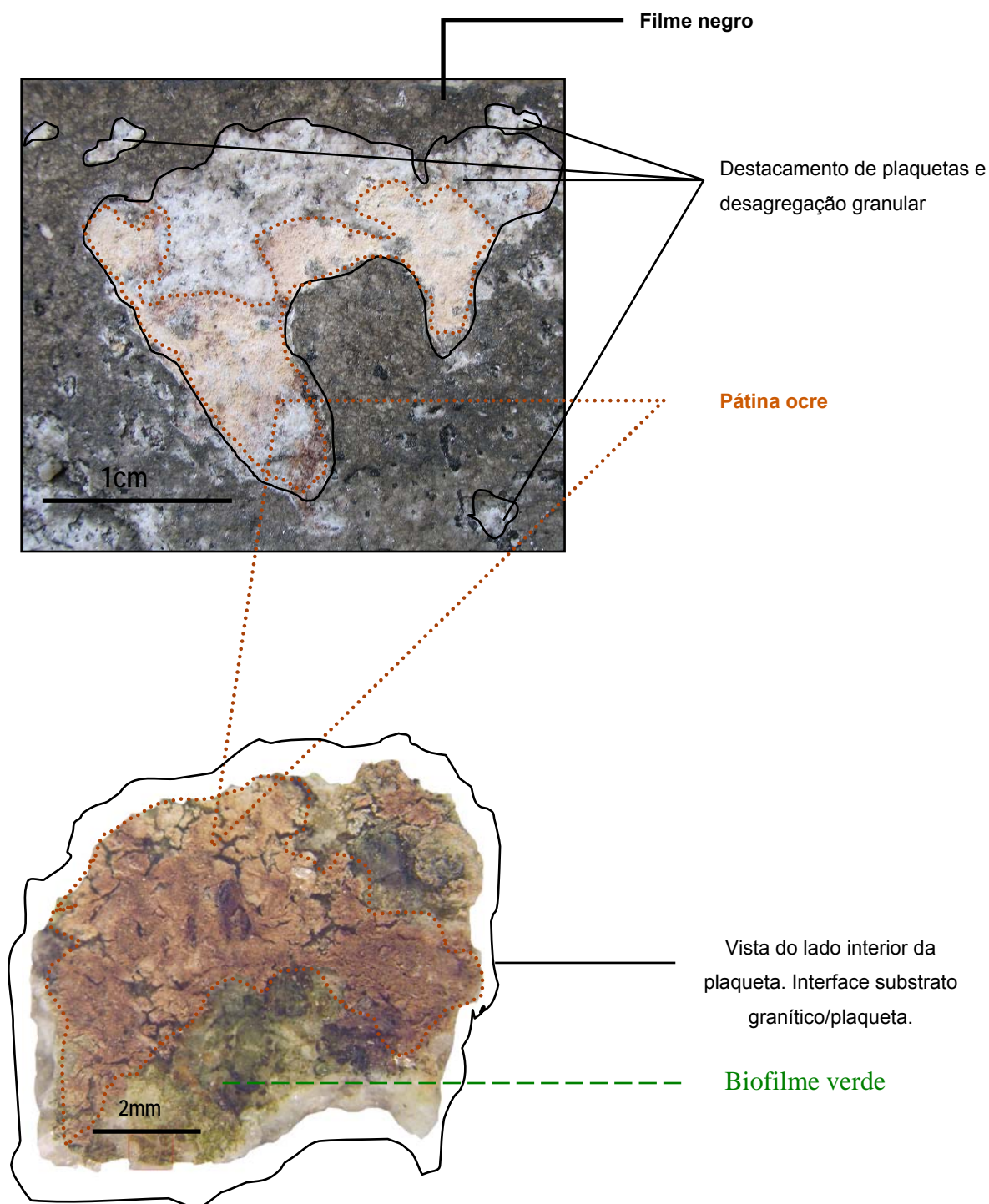
## **ANEXOS**

## Anexo 1. Recibo de síndico

|  |                  |
|--|------------------|
| <p><i>Not da serrage, q foi p. a Pedreira da ordem.<br/>B. da. Fran. cuja obra Agostinho Terceira</i></p>  |                  |
| <i>C. Cum Albino, sua Eixada, q' perarao 16 arr.<br/>menor meia quarta. . . . .</i>  | <i>1\$530</i>    |
| <i>C. Cum Martello novo, q' perou 15 arr. em 42.</i>   | <i>1\$540</i>    |
| <i>C. Cum parq de Palmetas, q' perarao 15 arr. . . . .</i>   | <i>\$275</i>     |
| <i>C. oito Cerdas q' perarao quatro arroboys e vinte<br/>eli arrateis a 75. r. o arr. . . . .</i>  | <i>11\$175</i>   |
| <i>C. Lry ferruj p. a Pedr. e sua broca, eli calcador.<br/>e Martelo, q' perarao quatro arroboys e vinte arr.<br/>omeio a 80 r. o arr. . . . .</i> | <i>10\$520</i>   |
| <i>C. Cum Marcão novo, q' perou 50 arr. em a-<br/>cam r. . . . .</i>   | <i>5\$250</i>    |
| <i>C. Sua Agulha p. o lry . . . . .</i>  | <i>\$200</i>     |
| <i>Soma Salvo o erro . . . . .</i>   | <i>32\$170</i>   |
| <i>P. obra da Capella</i>  |                  |
| <i>C. Li digo duas eixadas, q' perarao dez arr. em<br/>meia quarta. . . . .</i>  | <i>1\$560</i>    |
| <i>C. Suas Cerdas p. ad. Capella, q' perarao qua-<br/>renta e tres arr. . . . .</i>  | <i>4\$300</i>    |
| <i>Soma cite . . . . .</i>   | <i>3\$198</i>    |
| <i>Que por tudo faz a quantia de . . . . .</i>   | <i>37\$200 =</i> |

Anexo 1.1 – Recibo de síndico, (folha 7, caixa 1433), relativo à compra de material de extracção para a “Pedreira da Ordem Terceira de São Francisco”.

**Anexo 2.** Filmes negros, pátina ocre, biofilme verde e desagregação granular



**Anexo 2.1** – Patologias associadas às plaquetas: filme negro, pátina ocre, biofilme verde, desagregação granular. Notar fendas de retracção da pátina ocre na vista do lado interior da plaqueta.

## Anexo 3. XRF

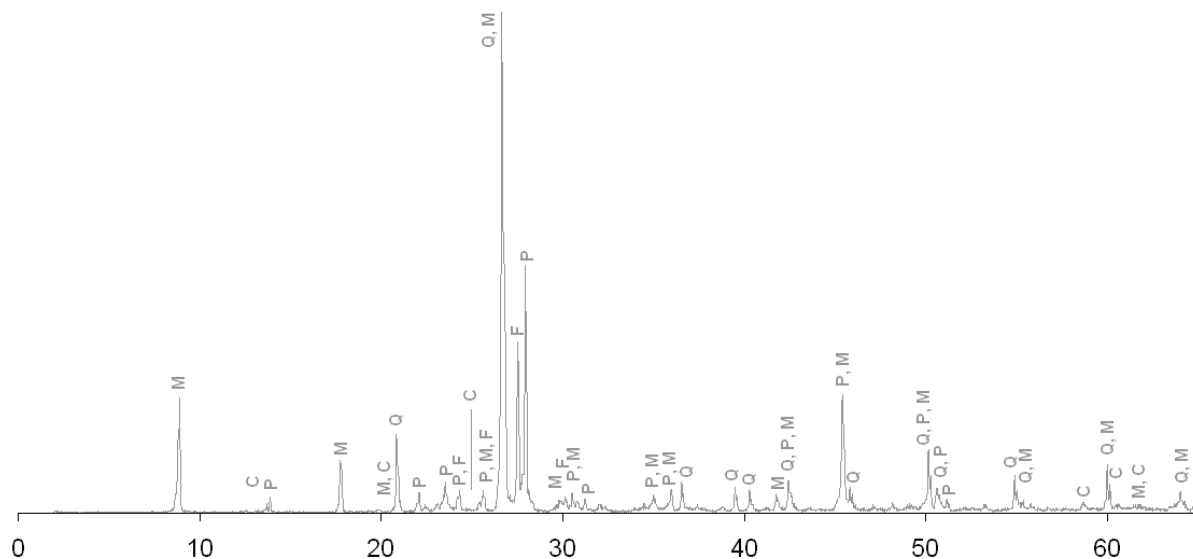
Análise semi-quantitativa por XRF.

|                           | Amostra | Amostra XRF | Pb | Ca  | P | S   | Na | Cl | Zn | Cu | Ni | Fe  | Ba | Sr | Al | Rb | K | Mn | Ti | Si  | Mg |
|---------------------------|---------|-------------|----|-----|---|-----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|---|----|----|-----|----|
| Plaquetas com filme negro | 1       | 07IT01fe    | +  | v   | v | v   | -  | v  | v  | -  | -  | +++ | +  | v  | +  | +  | v | v  | v  | +++ | -  |
|                           |         | 07IT01fi    | v  | +   | v | v   | -  | v  | v  | -  | -  | ++  | +  | v  | v  | +  | v | v  | v  | ++  | -  |
|                           | 2       | 07IT02fe    | v  | v   | v | v   | -  | v  | v  | -  | -  | ++  | -  | -  | v  | v  | + | -  | v  | +   | -  |
|                           |         | 07IT02fi    | v  | v   | v | v   | -  | v  | v  | -  | -  | ++  | -  | -  | v  | v  | v | -  | v  | +   | -  |
|                           | 3       | 07IT03fe    | -  | v   | - | v   | -  | -  | -  | -  | -  | +   | -  | -  | v  | v  | + | -  | v  | +   | -  |
|                           |         | 07IT03fi    | -  | +   | - | +   | -  | -  | -  | -  | -  | +   | -  | -  | v  | v  | v | -  | v  | ++  | -  |
|                           | 7       | 07IT07fe    | v  | v   | - | v   | v  | -  | -  | -  | -  | ++  | -  | v  | +  | +  | + | -  | v  | +++ | v  |
|                           |         | 07IT07fi    | v  | v   | - | -   | v  | -  | -  | -  | -  | +++ | -  | v  | +  | +  | + | -  | v  | +++ | v  |
|                           | 9       | 07IT09fe    | v  | -   | v | -   | -  | -  | -  | -  | -  | ++  | -  | -  | v  | v  | + | -  | v  | ++  | -  |
|                           |         | 07IT09fi    | -  | -   | v | -   | -  | -  | -  | -  | v  | ++  | -  | -  | v  | v  | + | -  | v  | +   | -  |
|                           | 10      | 07IT10fe    | v  | -   | v | -   | -  | -  | -  | -  | -  | ++  | -  | -  | +  | v  | + | -  | v  | ++  | -  |
|                           |         | 07IT10fi    | v  | -   | v | -   | v  | -  | -  | -  | -  | ++  | -  | -  | +  | v  | + | -  | v  | +   | -  |
|                           | 12      | 07IT12fe    | -  | -   | - | -   | -  | -  | -  | -  | -  | +   | -  | -  | v  | v  | v | -  | -  | +   | -  |
|                           |         | 07IT12fi    | -  | -   | - | -   | -  | -  | -  | -  | -  | v   | -  | -  | v  | v  | v | -  | -  | +   | -  |
|                           | 13      | 07IT13fe    | v  | +   | v | v   | v  | v  | -  | -  | -  | ++  | -  | -  | v  | v  | + | -  | v  | ++  | v  |
|                           |         | 07IT13fi    | v  | +   | v | v   | v  | v  | -  | -  | -  | +   | -  | -  | v  | v  | + | -  | v  | ++  | v  |
| Crostras negras           | 4       | 07IT04fe    | -  | +++ | - | +   | -  | -  | -  | -  | -  | v   | -  | -  | v  | -  | v | -  | -  | v   | -  |
|                           |         | 07IT04fi    | -  | +++ | - | +   | -  | -  | -  | -  | -  | v   | -  | -  | v  | -  | v | -  | -  | v   | -  |
|                           | 5       | 07IT05fe    | -  | v   | - | v   | -  | -  | v  | v  | v  | v   | -  | v  | v  | -  | v | -  | -  | -   | -  |
|                           |         | 07IT05fi    | -  | +++ | - | ++  | -  | -  | v  | v  | v  | ++  | -  | v  | v  | -  | v | -  | -  | v   | -  |
|                           | 11      | 07IT11fe    | v  | +++ | - | +++ | -  | v  | -  | -  | -  | +   | -  | v  | v  | v  | v | -  | v  | v   | -  |
|                           |         | 07IT11fi    | v  | +++ | - | ++  | -  | -  | -  | -  | -  | +   | -  | v  | v  | v  | + | -  | v  | +   | -  |

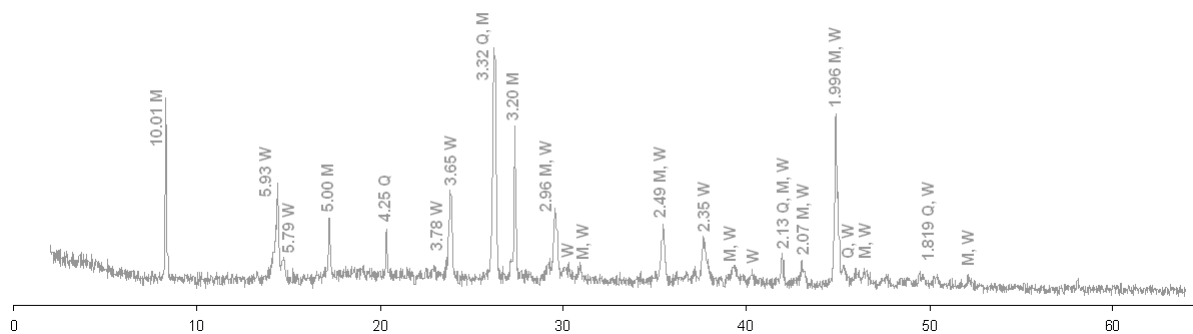
Anexo 3.1 – Análise por XRF de amostras integrais de plaquetas e crostas negras. Cada amostra foi analisada na face interior (fe) e na face interior (fi).

(+++) muito abundante, >75%; (++) abundante 25%-75%; (+) presente 5%-25%; (v) vestigial <5%;  
 (-) ausente/abaixo limite de detecção.

## Anexo 4. Difractogramas

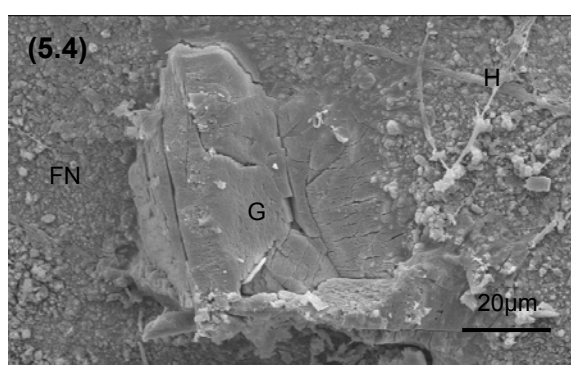
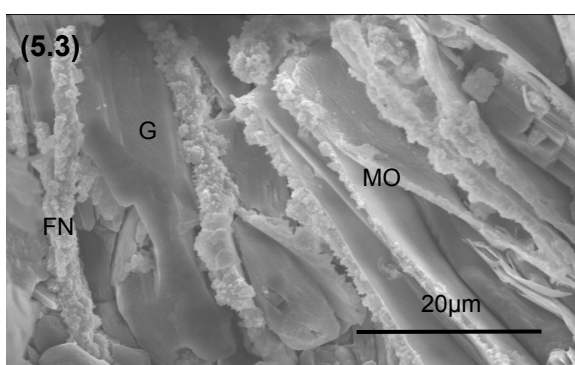
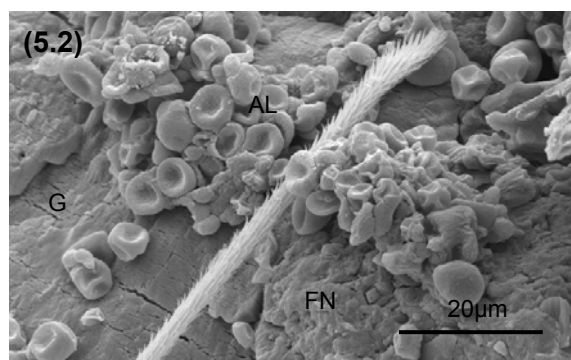
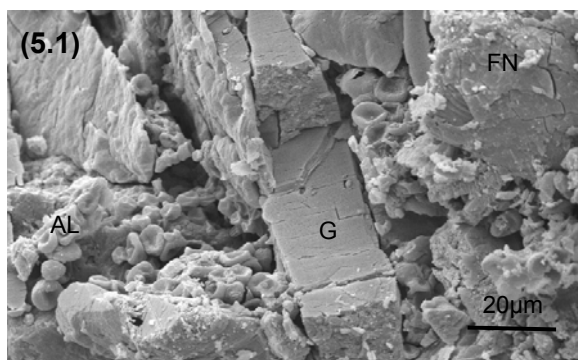


**Anexo 4.1** – Padrões de XRD da amostra (01) da plaqueta revestida por filme negro.  
 Legenda: C-caulinite; F-feldspato potássico; M-moscovite; P-plagioclase (albite); Q-quartzo.



**Anexo 4.2** – Padrões de XRD da amostra (13) da pátina ocre.  
 Legenda: M-moscovite; Q-quartzo; W- whewellite.

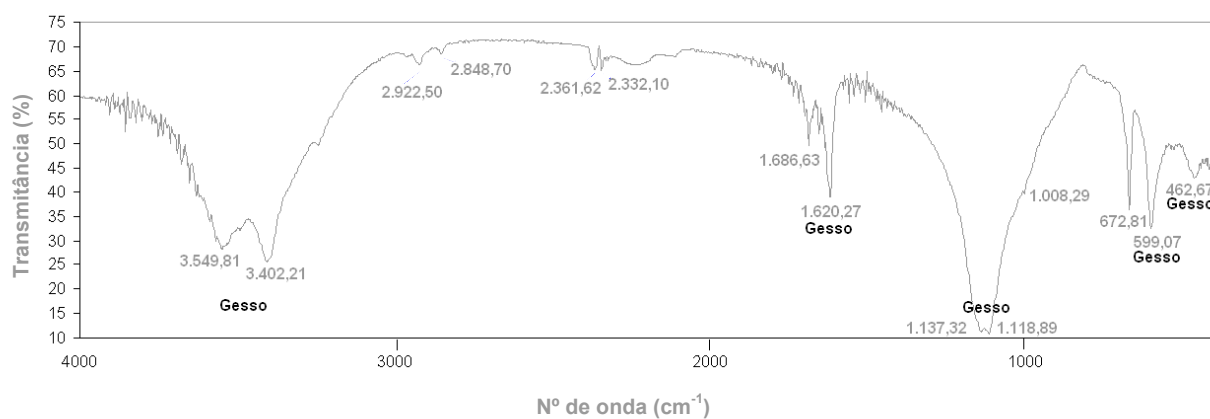
## Anexo 5. Gesso



**Anexo 5** – Formação de gesso em profundidade e à superfície em plaquetas.

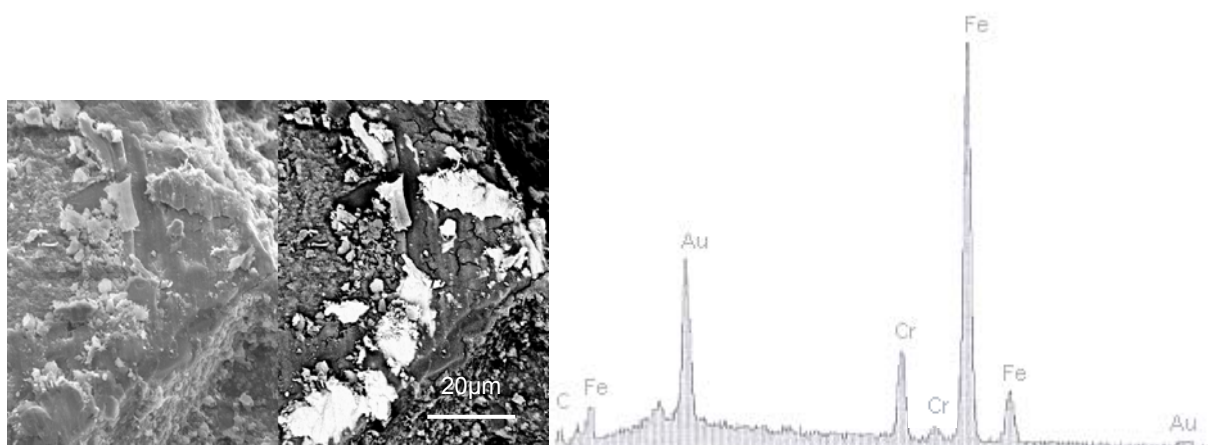
(5.1) Plaqueta de perfil onde se observa a cristalização do gesso, microalgas unicelulares e cobrimento de cristais pelo filme negro; (5.2) Filme negro a cobrir a superfície externa da plaqueta, cristais de gesso e microalgas unicelulares; (5.3) Deformação da moscovite por cristalização de gesso entre os folhetos da mica e preenchimento pelo filme negro; (5.4) Cobrimento da superfície pétrea pelo filme negro e estruturas biológicas (hifas). Observa-se também o desenvolvimento do cristal de gesso do interior para o exterior.

Legenda: AL-microalgas;G-gesso;FN-filme negro; MO-moscovite; H-hifas.

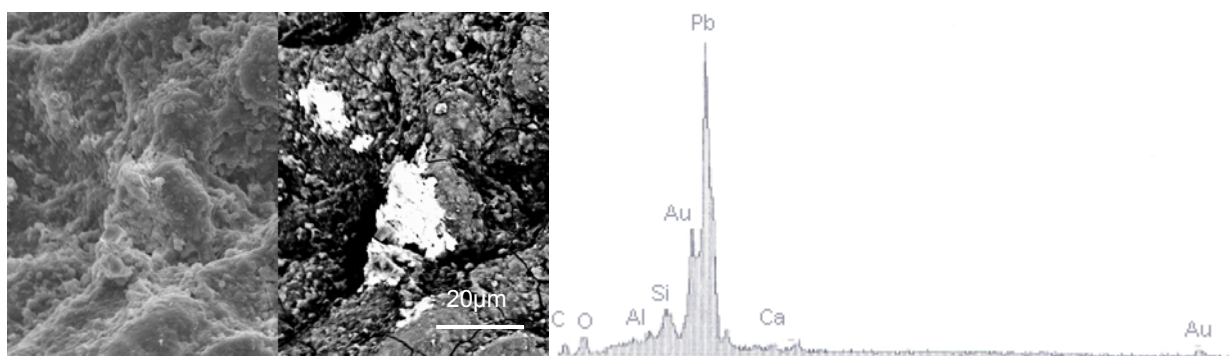


**Anexo 5.5** – Espectro de FTIR de uma amostra de crosta negra.

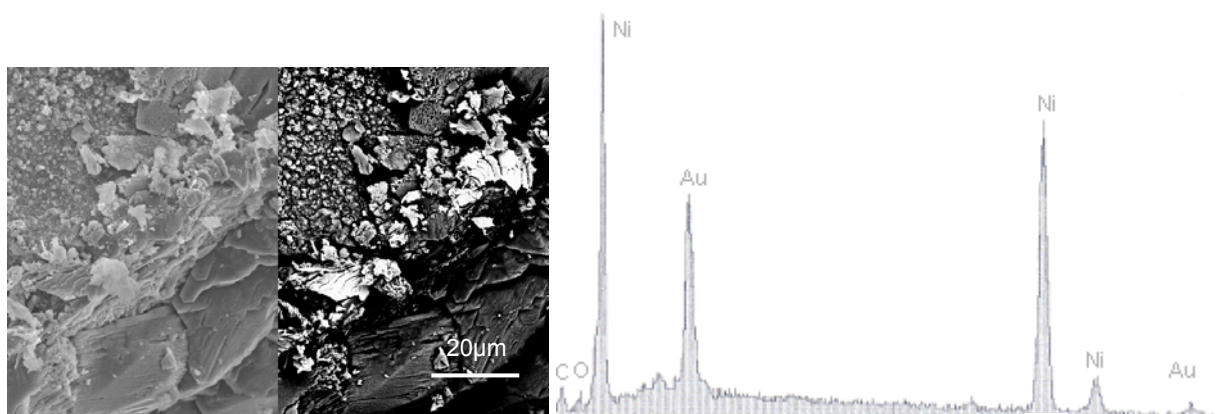


**Anexo 6. Partículas metálicas**

**Anexo 6.1** – Imagem obtida por electrões secundários (esquerda) e retrodifundidos (direita). O espectro obtido por EDS indica que se tratam de partículas metálicas ricas em ferro.



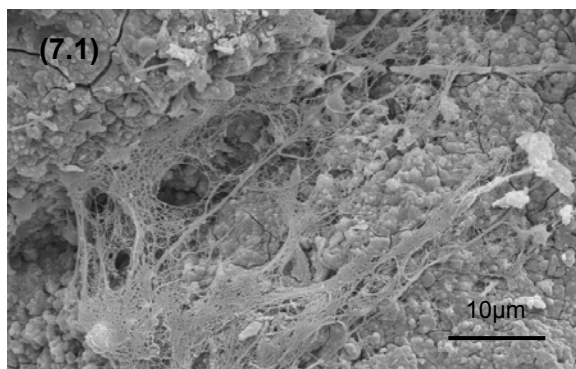
**Anexo 6.2** – Imagem obtida por electrões secundários (esquerda) e retrodifundidos (direita). O espectro obtido por EDS indica que se tratam de partículas metálicas ricas em chumbo.



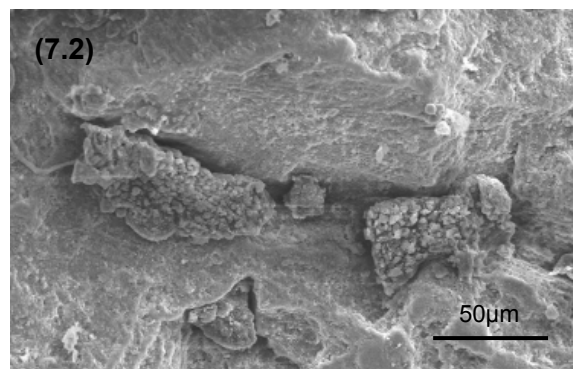
**Anexo 6.3** – Imagem obtida por electrões secundários (esquerda) e retrodifundidos (direita). O espectro obtido por EDS indica que se tratam de partículas metálicas ricas em níquel.



## Anexo 7. Fungos



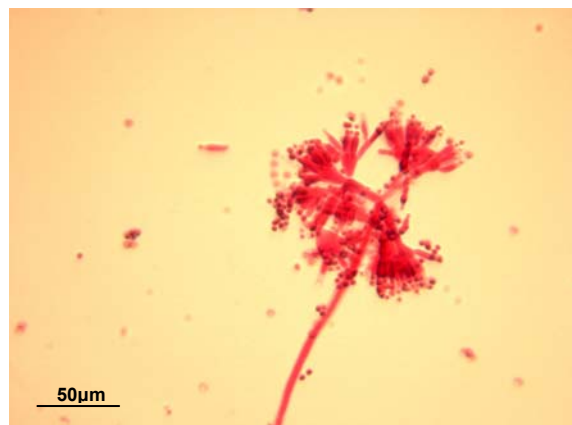
**Anexo 7.1** – Filme negro e estruturas biológicas filamentosas (hifas).



**Anexo 7.2** – Superfície exterior da plaqueta colonizada por fungos que se desenvolvem em aglomerados globulares.



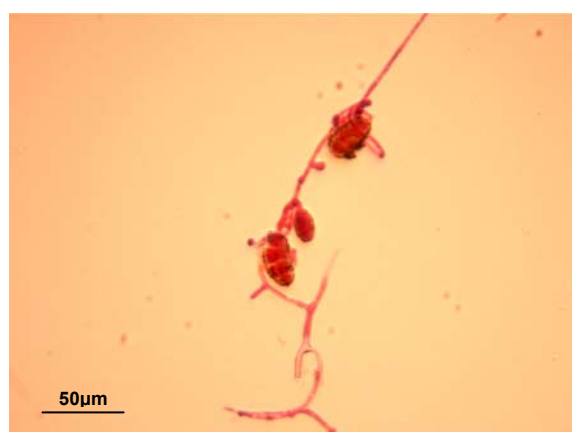
**Anexo 7.3** – Micrografia do género de fungo *Cladosporium* sp.



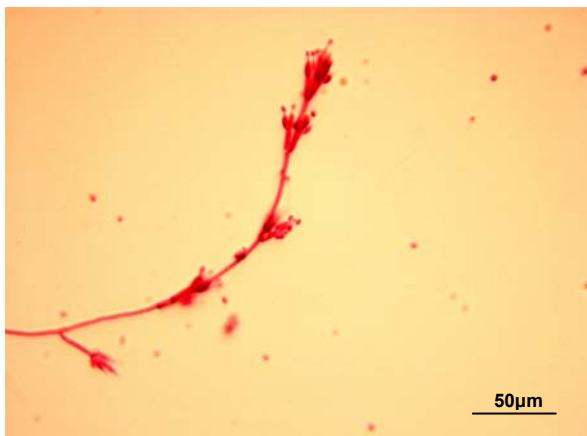
**Anexo 7.4** – Micrografia do género de fungo *Penicillium* sp.



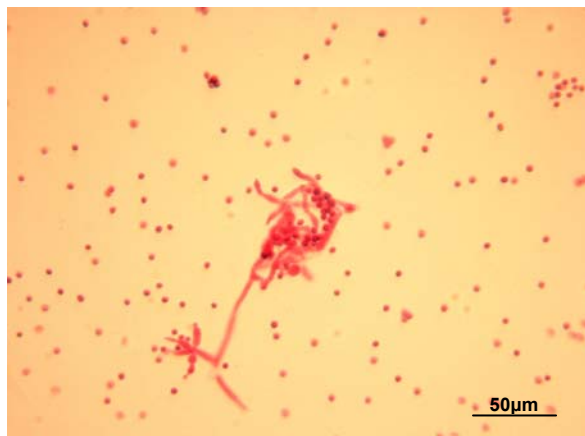
**Anexo 7.5** – Micrografia do género de fungo *Alternaria* sp.



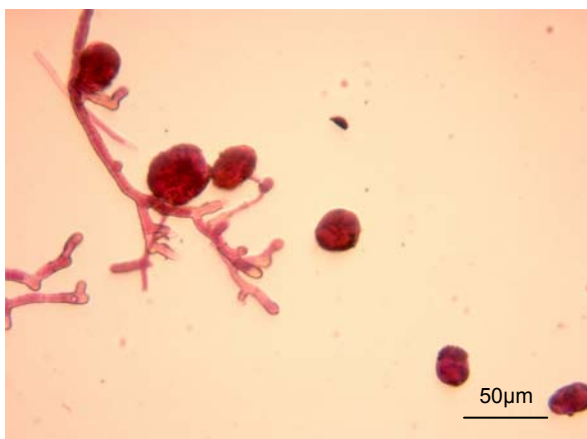
**Anexo 7.6** – Micrografia do género de fungo *Pithomyces* sp.



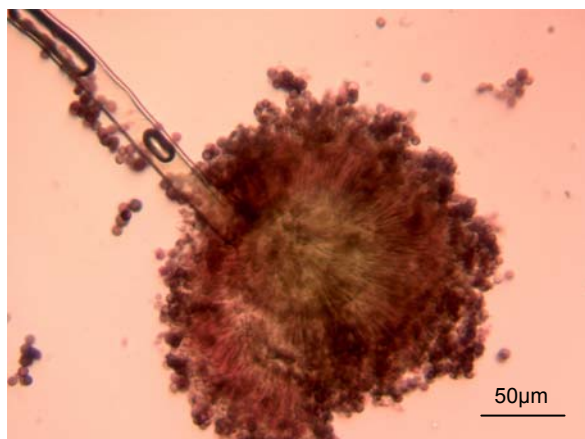
**Anexo 7.7** – Micrografia do género de fungo *Paecilomyces* sp.



**Anexo 7.8** – Micrografia do género de fungo *Trichoderma* sp.

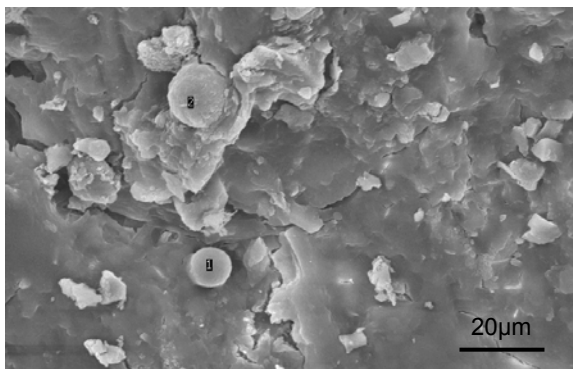


**Anexo 7.9** – Micrografia do género de fungo *Epicoccum* sp.

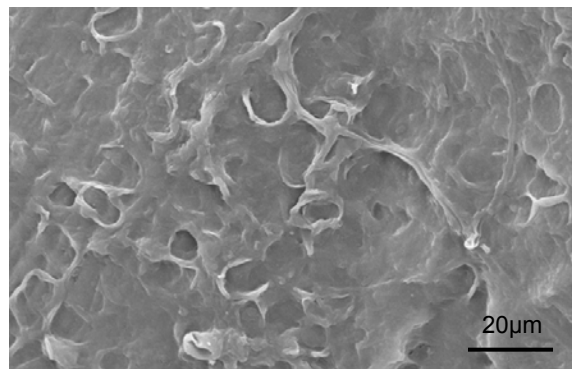


**Anexo 7.10** – Micrografia do género de fungo *Aspergillus* sp.

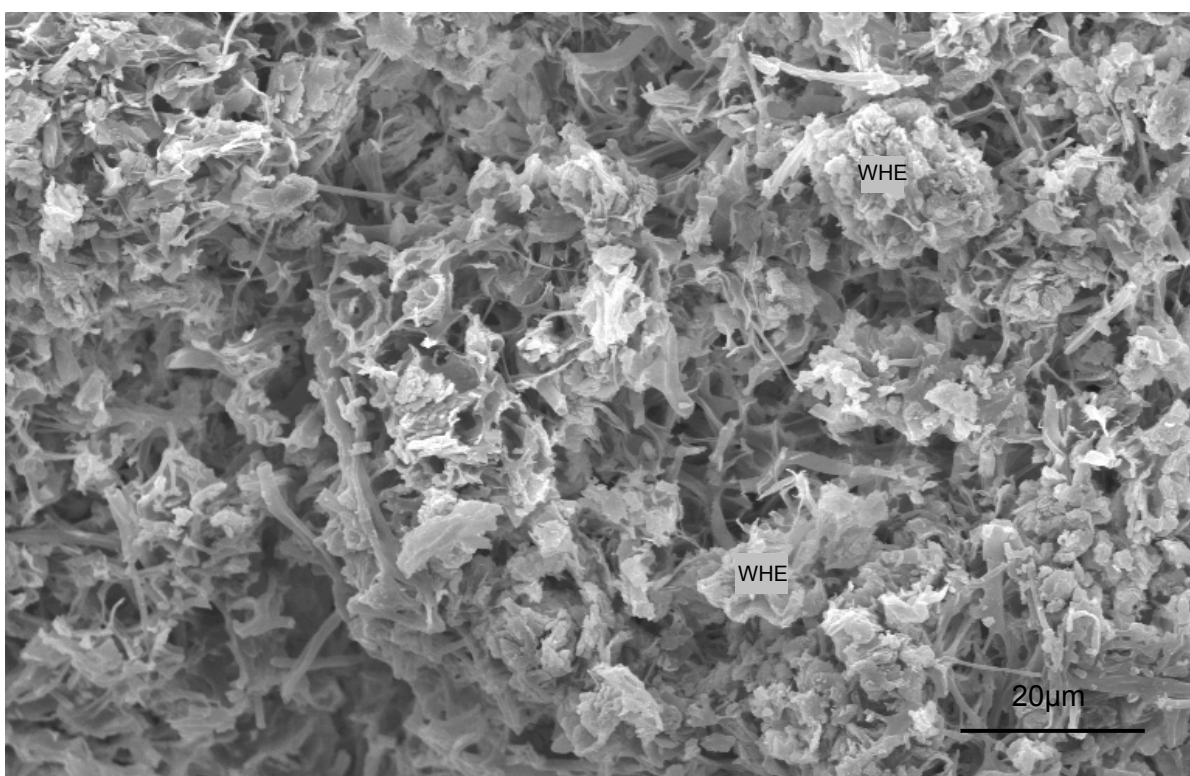
## Anexo 8. Pátina ocre



**Anexo 8.1** – Pátina ocre com textura lisa. Observam-se cinzas volantes aprisionadas nesta pátina.

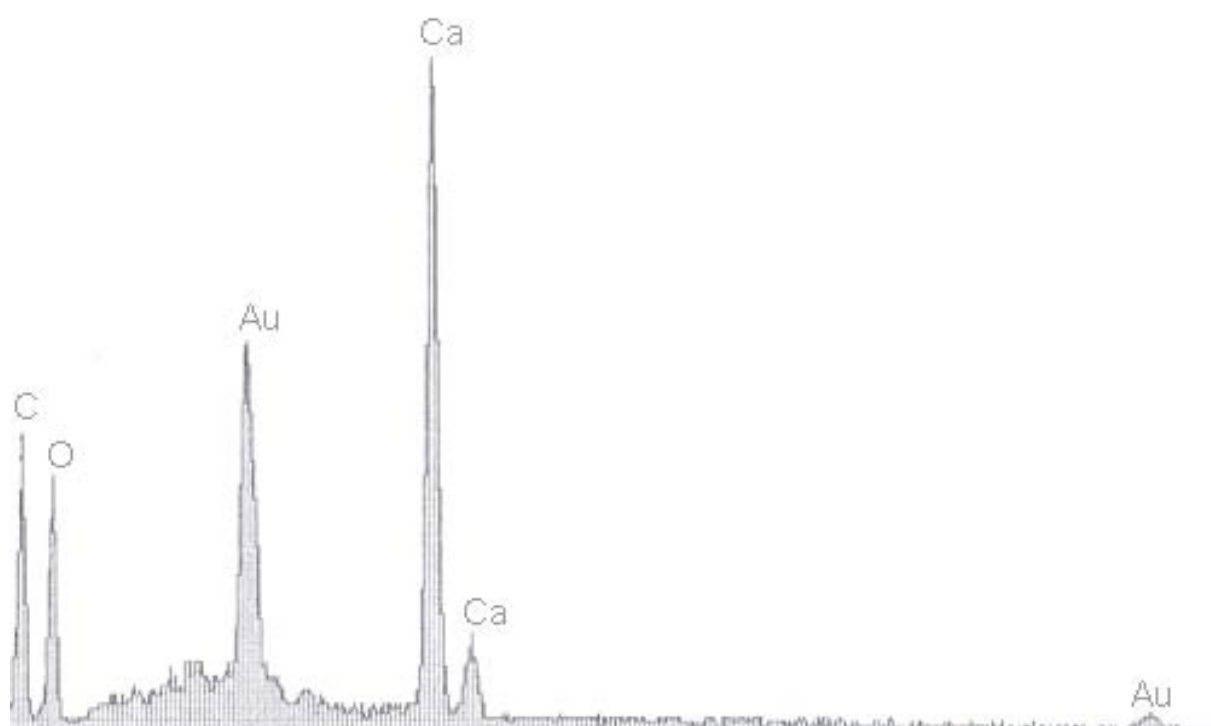


**Anexo 8.2** – Pátina ocre com textura botrioidal.



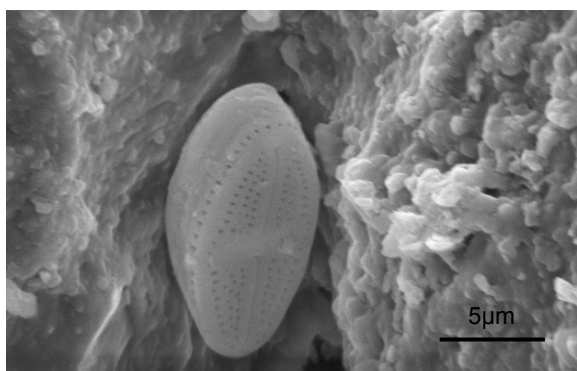
**Anexo 8.3** – Biofilme verde de estrutura filamentosa e pátina ocre. Notar o mimetismo da pátina ocre em relação à comunidade endolítica que a antecede.

Legenda: WHE- Whewellite.



**Anexo 8.4** – Análise química semi-quantitativa por EDS-SEM realizada sobre a whewellite (Anexo 8.3).

## Anexo 9. Microalgas



**Anexo 9.1** – Diatomácea sobre filme negro.



**Anexo 9.2** – Micrografia de uma clorófito filamentosa *Klebsormidium* sp.



**Anexo 9.3** – Micrografia de uma clorófito filamentosa da Ordem Chaetophorales sp.

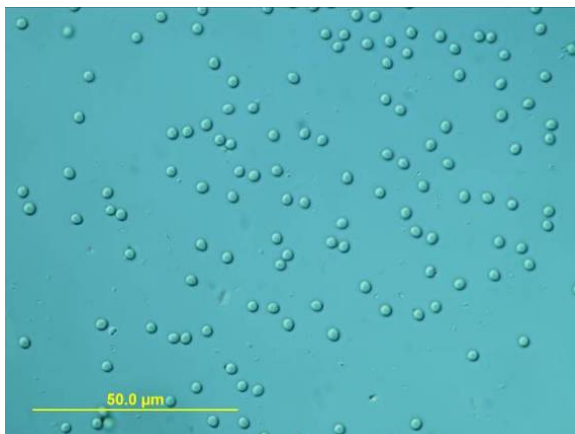


**Anexo 9.4** – Micrografia de uma clorófito filamentosa. Possivelmente trata-se do género *Trentepohlia* sp.

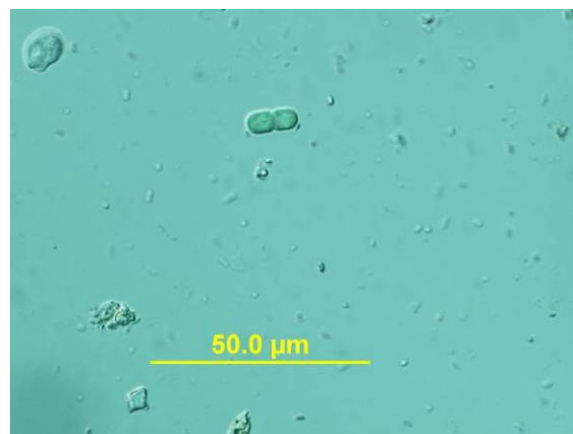


**Anexo 9.5** – Micrografia de uma clorófito unicelular. Possivelmente trata-se do género *Chlorella* sp.





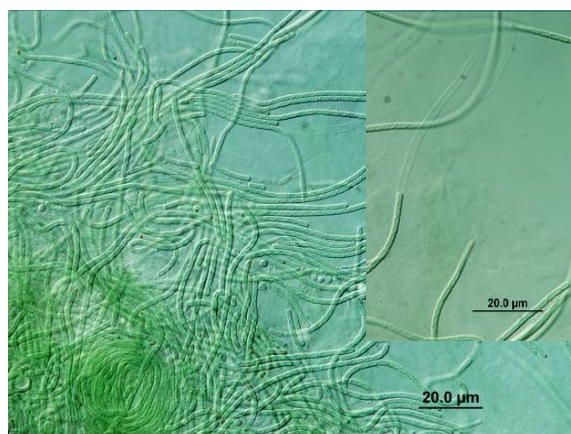
**Anexo 9.6** – Micrografia de uma cianófito unicelular do género *Synechocystis* sp.



**Anexo 9.7** – Micrografia de uma cianófito unicelular do género *Synechococcus* sp.



**Anexo 9.8** – Micrografia de uma cianófito filamentosa do género *Plectonema* sp.



**Anexo 9.9** – Micrografia de uma cianófito filamentosado género *Phormidium* sp.



**Anexo 9.10** – Micrografia de uma cianófito em estado vegetativo do género *Chroococcopsis* sp.



**Anexo 9.11** – Micrografia de uma cianófito em estado de reprodução do género *Chroococcopsis* sp.

## **FOLHAS GRÁFICAS**



Enquadramento urbano da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco. A Igreja está confinada entre dois edifícios históricos de construção em granito e situa-se bastante próxima do rio Douro.

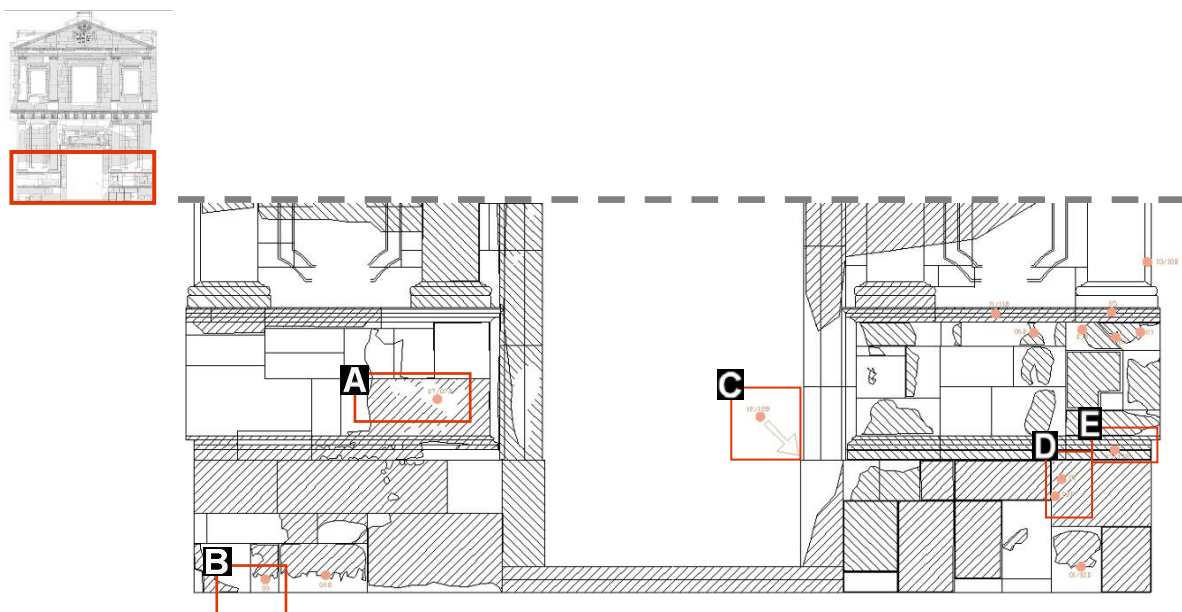
As fotografias foram gentilmente cedidas pela CaCO<sub>3</sub> – Conservação do Património Artístico, Lda.

Caracterização de filmes negros em granitos. O caso de estudo da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco

Enquadramento urbano

Folha gráfica 1



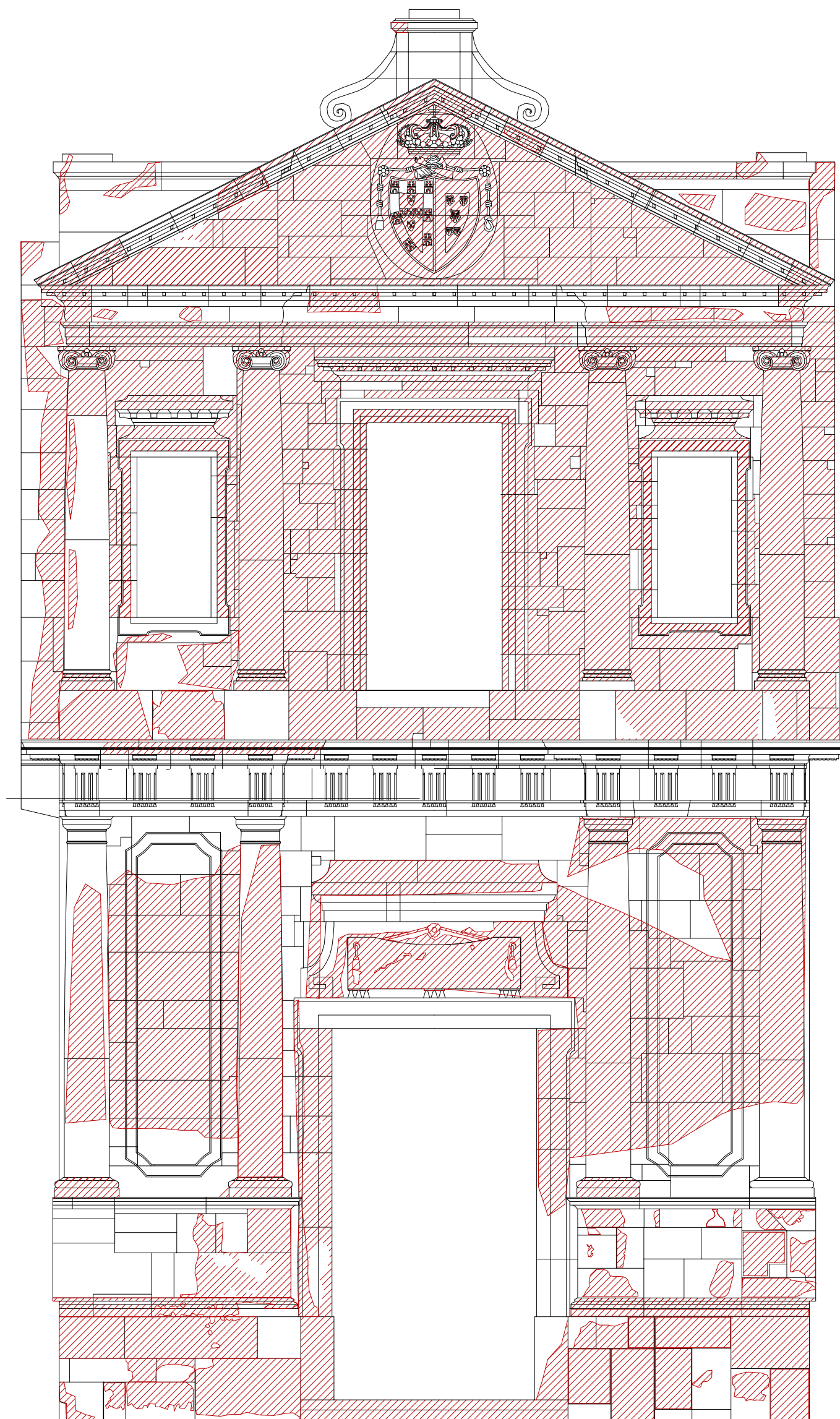


Caracterização de filmes negros em granitos. O caso de estudo da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco

Alguns pormenores da amostragem

Folha gráfica 2

## BASE GRÁFICA



Filmes negros

FACHADA SUL DA IGREJA DOS TERCEIROS  
DA ORDEM DE SÃO FRANCISCO

Mapeamento de patologias

NOV. 2007

ESQUEMA  
SEM ESCALA

BASE GRÁFICA  
1



Crostas negras



Desagregação granular



Plaquetas



Colonização biológica

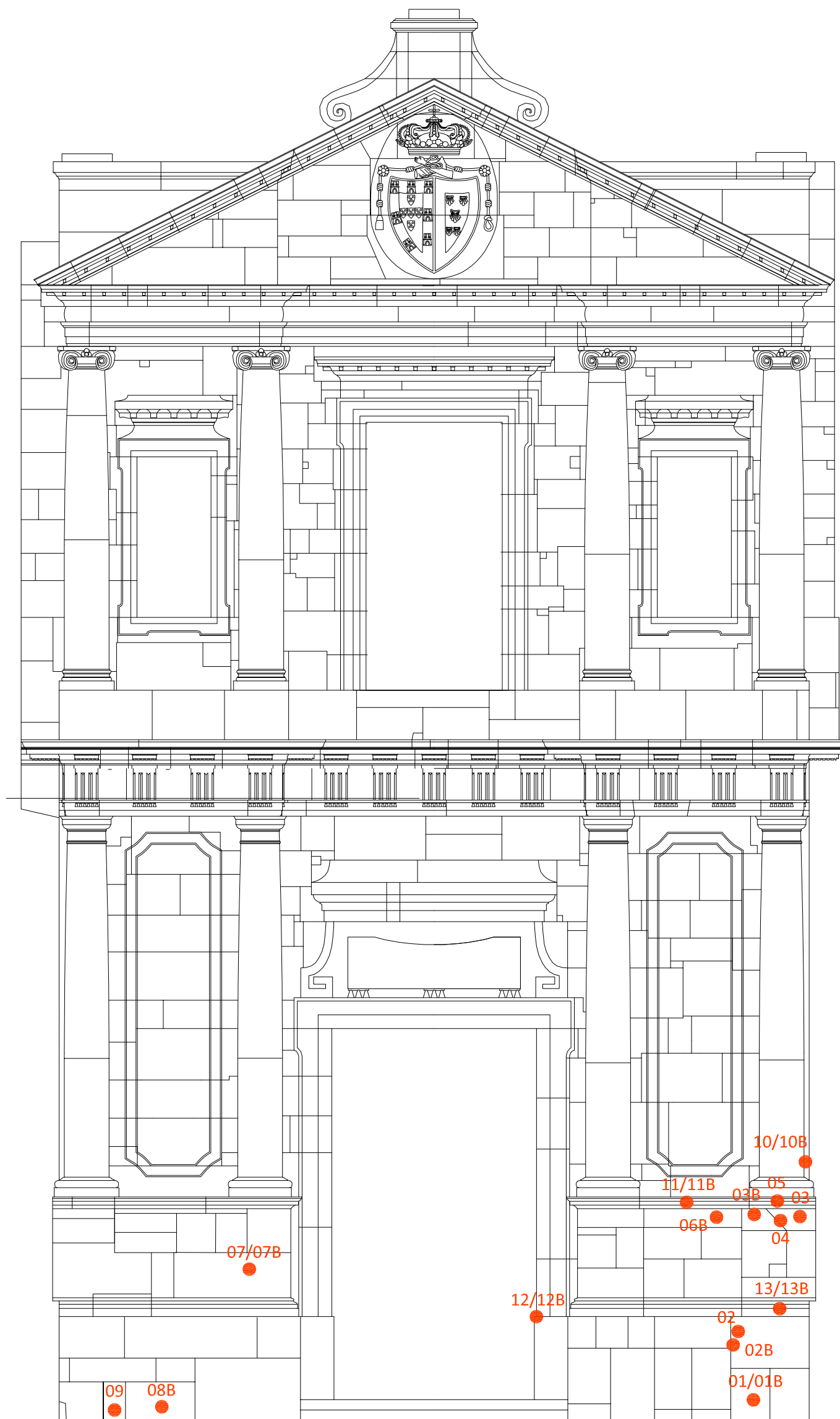
FACHADA SUL DA IGREJA DOS TERCEIROS  
DA ORDEM DE SÃO FRANCISCO

Mapeamento de patologias

NOV. 2007

ESQUEMA  
SEM ESCALA

BASE GRÁFICA  
2



Amostragem

FACHADA SUL DA IGREJA DOS TERCEIROS  
DA ORDEM DE SÃO FRANCISCO

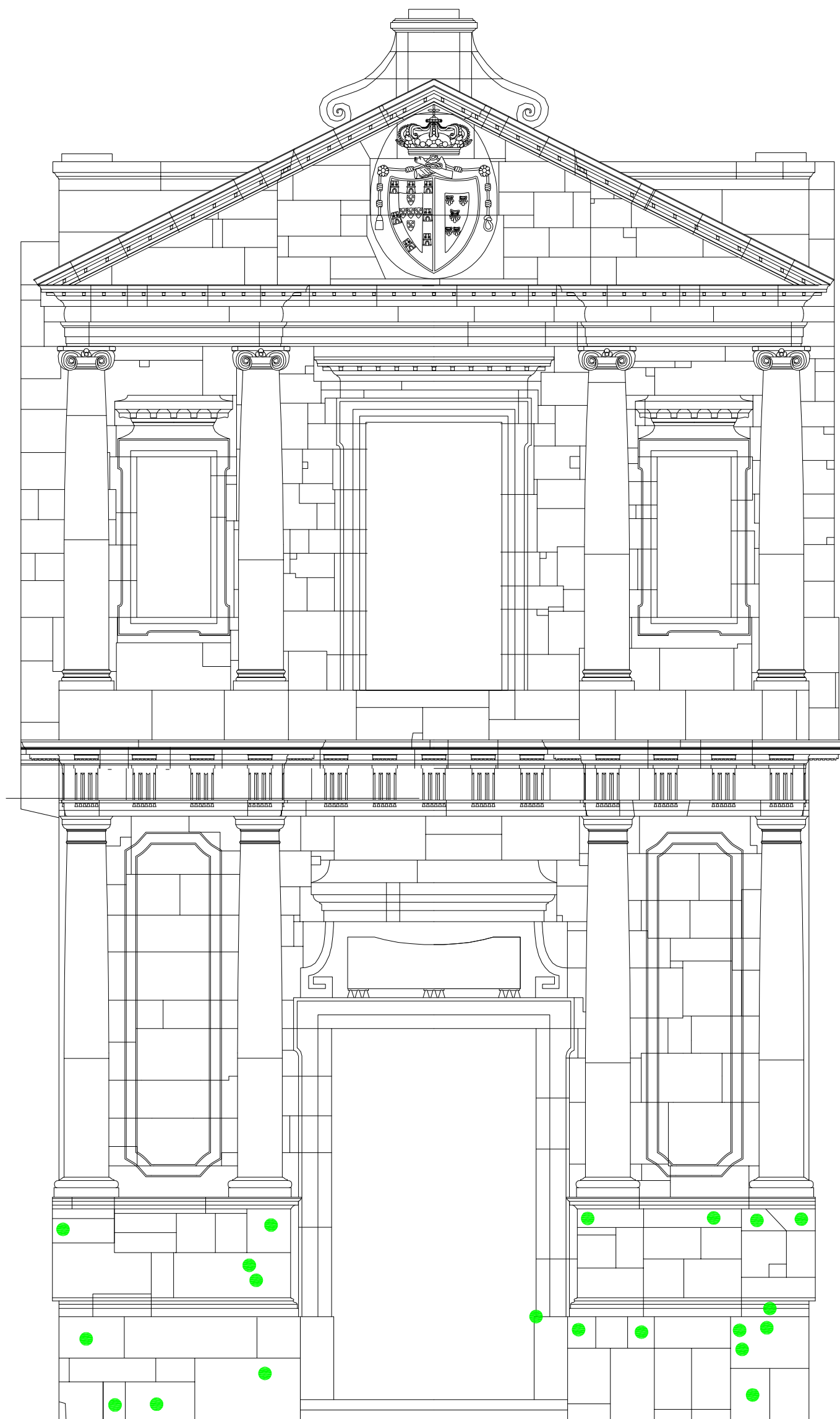
Amostragem

NOV. 2007

ESQUEMA  
SEM ESCALA

BASE GRÁFICA  
3





● Pontos de análise colorimétrica

FACHADA SUL DA IGREJA DOS TERCEIROS  
DA ORDEM DE SÃO FRANCISCO

Colorimetria

NOV. 2007

ESQUEMA  
SEM ESCALA

BASE GRÁFICA  
4